

SÉRIE A, N° 94

N° D'ORDRE :

414

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Édouard URBAIN

Ex-chimiste à l'Inspection des études et expériences de guerre

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA FIXATION DE L'AZOTE A L'ÉTAT DE CYANURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **11 JUIN** 1921 devant la Commission d'examen

Président : MM. CHABRIÉ.

Examineurs } PERRIN.
GUICHARD MARCEL.

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE J. HERMANN

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.....

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 BOUTY.....

Professeurs..... { LIPPMANN Physique.
 E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
 G. BONNIER Botanique.
 KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET..... Electrotechnique générale.
 WALLERANT..... Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
 HAUG..... Géologie.
 H. LE CHATELIER. Chimie générale.
 G. BERTRAND..... Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE..... Physique générale.
 CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés)
 C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie minérale.
 EMILE BOREL Calcul des probabilités et phys. mathém.
 MARCHIS Aviation.
 JEAN PERRIN..... Chimie physique.
 G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie compar.
 MATRUCHOT..... Botanique.
 ABRAHAM Physique.
 CARTAN Mécanique rationnelle.
 Cl. GUICHARD..... Géométrie supérieure.
 LEBESGUE..... Application de l'analyse à la géométrie.
 LAPICQUE..... Physiologie.
 GENTIL..... Géographie physique.
 VESSIOT Calcul différentiel et calcul intégral.
 COTTON Physique théorique et physique céleste.
 DRACH Mathématiques générales.
 Ch. FABRY Physique. —
 Ch. PÉREZ Zoologie, anatomie, physiol. comparée
 N..... Histologie.

 LEDUC..... Physique.
 HEROUARD..... Zoologie.
 LÉON BERTRAND... Géologie.
 RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 LESPIEAU Chimie.
 SAGNAC..... Physique (Enseignement P. C. N.).
 RABAUD..... Biologie expérimental.
 PORTIER..... Physiologie.
 BLAISE..... Chimie organique.
 PÉCHARD Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR J.-L. BRETON

MEMBRE DE L'INSTITUT, SÉNATEUR, ANCIEN MINISTRE

Hommage respectueux.

A MESSIEURS LES PROFESSEURS GRIGNARD & G. URBAIN

En témoignage de reconnaissance et d'affection.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. — Desfosses. *Journal de pharmacie*, 14, 280, 1828.
2. — Berzélius. *Rapport sur les progrès de la Chimie*. Traduction française, p. 43, année 1842.
3. — Langlois. *Ann. de Ph. et Ch.*, 3^e série, tome I, p. 411, année 1841.
4. — Fownes. *Journ. Prakt.*, ch. XXVI, p. 412, 1842.
5. — Possoz et Boissière. *C. R.*, p. 203, tome XXVI.
6. — Pelouze et Frémy. Tome II, 2^e édition, p. 467.
7. — Newton, Patente anglaise 21.347, 1843.
8. — Bunsen et Playfair. *Journ. Prakt.*, ch. XLII, 397, 1847.
9. — Marguerite et Sourdeval. *C. R.*, tome I, p. 1100.
10. — Lambilly. Brevets français 199.977, 202.700, 210.365.
11. — Adler. Brevets autrichiens.
12. — Young. Patente anglaise 24.846, 27 décembre 1893.
13. — Mackey. Brevet allemand 87.366, 28 novembre 1894.
14. — Readmann. Brevet français 243.129, 26 novembre 1894.
15. — Pestchwood. Brevet allemand 94.114, 8 décembre 1896.
16. — Chippmann. Brevets français 275.570 et 275.488.
17. — Castner. Brevet français 239.643, 28 juin 1894.
18. — *Badische and An. Sod.* Brevet allemand 200.986, 31 mars 1907.
— — 202.563, 10 mars 1907.
— — 203.750, 31 août 1908.
— américain 957.842, 2 mars 1908.
Additions 10 mai 1916.
19. — Acker (1912). Brevet autrichien.
20. — Bucher (1914). Brevets américains.
21. — Berthelot. *C. R. L.*, XVIII, p. 1141, et *Ann. de Phys. et Ch.*, tome XVIII, 1819, p. 163.
22. — Figuier. *C. R.*, CII, p. 694.
23. — Lance. *C. R.*, tome CXXIV, p. 819.
24. — Buebb et Bergmann.
25. — Gruskiewiez, *Zeits fur Electr.*, 9, 83-85, 1905.
26. — O. Veill. *El. World*, 40, 1909, 1902.
27. — E. Briner et E. L. Durand. *Journal de chimie physique*, tome VII, 1909.

28. — Franck et Caro. Brevets allemands 92.587, 93.600, 108.871, 116.088.
 29. — Forcrand. *C. R.*, tome CXX, 1215.
 30. — Matignon. *C. R.* CXXIV, 775, 1026.
CXXV, 1033.
 31. — Berthelot. *Thermo-chimie*, tome II, p. 813, *C. R.*, LXXXVIII, 877.
 32. — Castner, Brevet B. ch. Genell, 20.754, 1887.
 33. — Mosander. *Ann. der. phys. und. ch.*, tome II, 415, 1827.
 34. — Moissan. *Annales de physique et de chimie*, 7^e série, 9, p. 303, 1856.
 35. — Matignon. *C. R.*, 131, 891, 1900.
 36. — Maquenne. *Ann. chim. et physique* (6), t. XXVIII, 257.
 37. — Muthmann et Kraft. *An. chim. Pharm. lub.*, 325, 261, 1902.
 38. — Winckler. Brev. Chim. Gevell, 24, 875, 1891.
 39. — Muthmann, Hofer et Weiss. *An. chim. Pharm. Lub.*, 320, 231, 1902.
 40. — Hackspill. *Ann. Phys. et Chimie*, 8^e série, tome XXVIII, 1913.
 41. — Max Moldenhauer. *Chim Zeitg.*, 38, 147, 31 janvier 1914
 42. — Berthelot. *Ann. de Phys. et chimie*. 4^e série, t. XVIII, 1869.
 43. — Figuier. *C. R.*, 188, 6, CII, p. 694.
 44. — E. Briner et E. L. Durand. *Journ. de chim. Phys.*, tome VII, 1909.
 45. — Destrem, *C. R.*, 99, p. 138.
-

INTRODUCTION

La formation synthétique des cyanures, ou plus exactement la fixation de l'azote, par l'intermédiaire du radical $C \equiv N$,

a lieu suivant deux groupes de réactions bien distincts :

1° *Réaction de l'azote sur les composés solides.* — Dans ce cas on obtient dans la plupart des cas en fin de réaction, de l'oxyde de carbone et toujours un cyanure solide souillé de produits ayant participé à la réaction :

2° *Réaction de l'azote sur des gaz.* — Ces réactions sont faites en présence ou non de catalyseurs. On obtient un composé volatil du cyanogène mélangé aux gaz qui n'ont pas réagi. Après séparation du composé cyané les gaz qui ont échappé à la réaction rentrent dans le cycle des opérations.

Dans le premier cas considéré on s'adresse en général à un carbonate alcalin ou alcalino-terreux qui, en fin de réaction, se trouve transformé en cyanure, on aura donc éliminé l'oxygène du carbonate sous la forme d'oxyde de carbone. Nous verrons dans la suite de ce travail qu'on peut employer les métaux alcalins eux-mêmes, mais je ferai immédiatement remarquer que le problème de la fixation de l'azote est avant tout économique et industriel, et que le prix des métaux alcalins, même le sodium, est tout à fait prohibitif.

On aura donc toujours de l'oxyde de carbone, et au moins 84 grammes pour 28 grammes d'azote fixé, c'est-à-dire que la quantité d'oxyde de carbone formée est du même ordre de grandeur que celle du cyanure de sodium obtenue.

L'utilisation de l'oxyde de carbone sur son lieu de production est un problème complexe dont l'étude est hors de ce sujet ; nous observerons toutefois que les réactions de l'azote sur les gaz ne donnant pas naissance à l'oxyde de carbone méritent par conséquent une attention particulière.

Ce travail comporte donc :

1° L'étude des réactions théoriques de chacun des deux groupes ;

2° L'étude industrielle de ces réactions ainsi que celle du matériel à mettre en œuvre.

HISTORIQUE

1° Réactions de l'azote sur des composés solides. — La réaction : $\text{CO}_2\text{Na}^2 + 4\text{C} + \text{N}^2 = 2\text{CNNa} + 3\text{CO}$, entrevue par Desfosses (1), chimiste à Besançon, 1828, paraît avoir été étudiée pour la première fois en 1839 par Lewis Thompson (2). Cet auteur qui reçut de la Society of Arts la médaille d'or, indique que si on chauffe à température élevée un mélange de coke, de carbonate, de potassium et de fer dans un courant d'air ayant passé sur du charbon, on obtient en abondance du cyanure de potassium.

Lewis Thompson connaissait la découverte de Dawes (1835), qui avait démontré l'existence du cyanure de potassium dans la zone située au-dessus des tuyaux d'air chaud des hauts fourneaux ainsi que la confirmation de Clarke (1837).

A partir de cette date, les travaux et les brevets qui ont pour but d'utiliser cette réaction se succèdent sans interruption. Je me contenterai de signaler les plus importants :

1841. — Langlois (3) prépare le cyanure d'ammonium par l'action du gaz ammoniac sur les charbons ardents.

1842. — Fownes (4) confirme les résultats obtenus par Lewis Thompson.

1843. — Possoz et Boissière (5) fabriquent à Grenelle 15 tonnes de ferro-cyanure et montent à Newcastle une fabrique qui produit une tonne de ferro-cyanure par jour, pendant trois ans. Possoz et Boissière utilisaient le carbonate de potassium en présence de carbonate de fer pulvérisé à raison d'une tonne par tonne de ferro-cyanure obtenue. Le procédé fut abandonné pour des raisons économiques de l'époque, et surtout en raison des dépenses formidables d'entretien de leurs fours (6).

Newton (7) installa une fabrique sur les mêmes principes en 1843.

1845. — Bunsen et Playfair (8) vérifient également la découverte de Dawes et constatent une sublimation de cyanure qui, d'après leur calcul, atteindrait pour le haut fourneau d'Affretton, 188 kilogrammes en 24 heures. Bunsen monte une petite fabrique de cyanure.

Marguerite et Sourdeval (1862) (9), remplaçant le carbonate de potassium par le carbonate de baryum, obtiennent d'excellents résultats, mais avec une dépense exagérée d'entretien. Ils signalent qu'en faisant passer à 300° de la vapeur d'eau sur les masses cyanurées, on obtient des quantités considérables d'ammoniaque.

Viennent ensuite une série de brevets parmi lesquels il faut mentionner les brevets Lambilly (1889) (10), qui additionne le mélange de charbon et d'alcali de menus fragments de nickel et de fer ou de cobalt, et qui envoie sur la masse portée à haute température de l'azote exempt d'oxygène mais mélangé à des hydrocarbures.

Adler, de 1881 à 1885, publia de nouveaux travaux (11).

Parmi les derniers brevets, citons : Young, 1893 (12); D. Mac Key, 1894 (13); Readmann, 1894 (14); Postchwood, 1896 (15); Chippmann, 1898 (16); Castner (17); Badische anilin fabrik, 1902, 1905, 1907, 1911 (18); Acker (19); enfin, John E. Bucher, 1914 (20), brevets américains.

Tous ces brevets ont des points communs et ne se différencient que par de légers détails ou des appareillages différents.

Au mois de mars 1917, John E. Bucher publia dans *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, un très long article « sur la fixation de l'azote » dans lequel il décrit un grand nombre d'expériences qui lui servent à établir ce qu'il considère comme les meilleures conditions à réaliser pour la préparation industrielle des cyanures.

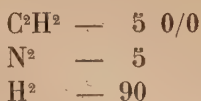
2° Réaction de l'azote sur des gaz — En 1868, Berthelot combina l'acétylène à l'azote sous l'action de l'étincelle électrique (21).

En 1886, Figuier (22) combina le méthane à l'azote sous l'influence de l'effluve; il obtint ainsi du cyanure d'ammonium.

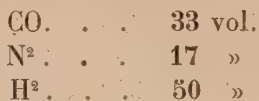
En 1897, Lance (23) publia une note sur la formation du

cyanure d'ammonium par action de l'air sur le charbon porté à 1.100° en présence d'une certaine quantité d'ammoniac, insuffisante d'ailleurs pour la quantité d'azote fixée sous la forme de $CN - NH^4$. Ce travail présente un certain intérêt car il confirme les résultats de Langlois (3), et il infirme un travail de Buebb et Bergmann (1896) (24).

Gruskiewiez (25) étudiant la synthèse de Berthelot, remarque la précipitation d'une partie du carbone. Pour éviter cet inconvénient, il essaya d'abaisser la pression partielle des gaz en les diluant dans l'hydrogène, et il dit avoir obtenu un bon résultat avec un mélange gazeux ayant la composition suivante :



Enfin en employant l'effluve, il utilisa le gaz à l'eau Dowson. Ce gaz contient en volume :



Il dit d'autre part avoir obtenu les meilleurs résultats avec des gaz contenant un peu plus de 50 0/0 en volume de CO.

O. Neill (26) fit réagir l'air et le gaz d'éclairage à la température de l'arc. Le gaz obtenu de cette façon serait assez riche en dérivés du cyanogène pour pouvoir en extraire ces derniers à peu de frais.

Mais les seuls travaux vraiment fructueux en dehors de la synthèse fondamentale de Berthelot sont ceux de MM. Briner et Durand, publiés dans le *Journal de Chimie Physique* (27).

Cet historique est forcément incomplet, mais tel qu'il est, il représente à peu près l'état de la question au moment où je l'ai mise à l'étude.

Matériel de recherches. — Les réactions de l'azote sur les composés solides se font à une température variant de 800° à 1.200°; il a fallu établir un four répondant à ces besoins.

J'avais en effet commencé mes recherches avec un four

Héraüs, mais un accident arrivé à la spirale de platine mit le four hors d'état. C'est alors qu'avec mon collègue C. Scal, j'ai réalisé une série de fours de laboratoire dont je vais donner la description car ils se sont montrés particulièrement souples, faciles à construire et d'un entretien insignifiant.

Ce sont des fours à résistance constituée par un tube en charbon. Un premier four constitué par un tube de deux centimè-

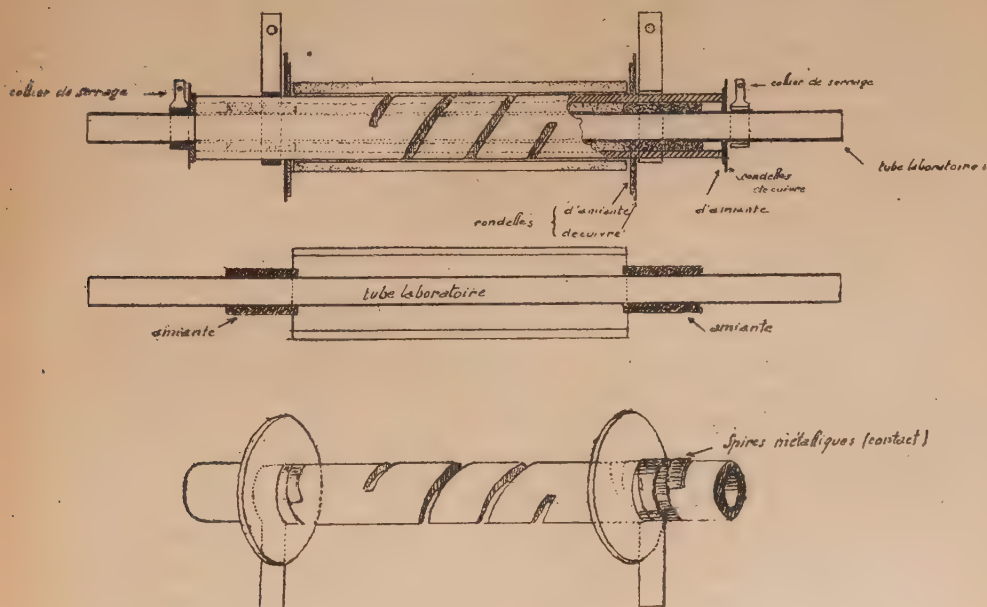


FIGURE 1

tres de diamètre, de 20 centimètres de longueur et d'une section de 200 millimètres carrés, me donna de bons résultats quant à la température lorsque je le fis marcher sous 6 v. 70 amp. pris sur un petit transformateur improvisé avec les moyens dont je disposais. Sous les isolants thermiques dont il était entouré, le charbon à haute température brûlait néanmoins en quelques heures. Nous eûmes recours à un mode de protection très simple qui fut de noyer le tube en charbon dans de la poudre de charbon de bois qui se montra thermiquement et électriquement un isolant satisfaisant.

En partant des données mentionnées ci-dessus, j'ai établi

une série de fours avec des tubes plus épais et de 30 millimètres de diamètre extérieur. La longueur de la partie chauffante est restée la même (20 cm.), mais pour augmenter la résistance il a été découpé avec une scie à métaux, une spirale de quatre spires en enlevant une bande de 4 millimètres d'épaisseur ; la spirale en charbon restante de 4 cm. 6 de largeur ainsi obtenue constitue une résistance robuste et inusable lorsqu'elle est protégée contre l'oxydation.

J'ai employé deux sortes de tubes laboratoires. Lorsque c'était possible un simple tube de fer était placé à l'intérieur du tube spirale de charbon et isolé de celui-ci par deux bagues de fil d'amiante qui assurent en même temps la fixité du tube laboratoire. L'intervalle des deux tubes était rempli de poudre de charbon ; celle-ci était maintenue par un troisième tube extérieur en terre réfractaire. Des disques terminaux d'amiante et de tôle fixés par les bagues de prise de courant sur le tube de charbon tenaient l'ensemble en place (fig. 1).

Dans d'autres cas j'ai pris comme tubes laboratoires des tubes de quartz. La poudre de charbon attaquant cette matière avec la plus grande facilité, je l'ai remplacée par du silicium qui a donné un excellent résultat.

Dans les deux cas, l'ensemble était encore renfermé dans deux blocs de pierre calcaire primitivement destinée à faire des fours électriques (système Moissan). Ils sont simplement creusés de gouttières où s'encastre le tube extérieur en terre réfractaire.

Un avantage de cette disposition est de permettre de refroidir rapidement l'appareil en enlevant le bloc supérieur. Ce four marchant sur 9 v. 54 ampères atteint en une heure une température de 950°-1.000°.

Il suffit pour des expériences rapides de le mettre en marche pendant que l'on prépare les substances réagissantes, puis, le courant électrique interrompu, on refroidit le tube laboratoire par un rapide courant gazeux et on introduit la charge. Le courant électrique rétabli, la température monte très rapidement à 900°.

Le réglage de la température s'obtient aisément au moyen d'une résistance montée en avant du transformateur, et j'ai eu ainsi des fours permettant un chauffage régulier entre 250° et 1.000°.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES CYANURES A PARTIR DU SODIUM

Expérience I. — Lorsqu'on chauffe à 1.300° dans un courant d'azote pur, un mélange de CO^3Na^2 pur, et de charbon aussi propre que possible, on constate que la teneur en alcali du mélange décroît avec le temps de chauffage, et, en recueillant le produit qui se sublime, on retrouve l'alcali manquant sous forme de CNNa . Après 28 heures de chauffage 80 0/0 de CO^3Na^2 sont généralement transformés en cyanure et le reste se retrouve après l'épuisement du charbon par l'eau.

Il faut prendre quelques précautions particulières pour réussir cette expérience car dès la première heure de chauffage, le carbonate de soude est réduit, et on ne recueille que du sodium.

A cet effet le carbonate de soude et le charbon sont d'abord agglomérés avec du sirop de sucre, et l'agglomérat calciné en vase clos. Après calcination le coke alcalin est mis sous forme de petits morceaux et introduit dans un panier en fil de nickel. Le panier est descendu dans le tube laboratoire de l'un des fours placés *verticalement*. Ainsi les vapeurs de sodium se con-

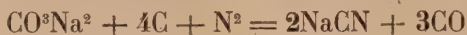
descendent dans les parties froides du tube et redescendent continuellement au contact du charbon.

Ainsi donc la réaction :



se fait avec une très grande lenteur même à 1.300°.

On observera que je n'ai pas écrit :



parce que dans l'expérience que j'ai décrite la cyanuration se poursuit alors qu'il y a déjà longtemps qu'il ne se dégage pas plus d'oxyde de carbone.

Au-dessous de 1.300° la réaction devient très lente et au-dessous de 1.000° on ne peut plus la mettre en évidence.

Berthelot (19), au sujet de la synthèse directe de l'acide cyanhydrique, écrit : « On connaissait déjà la formation du « cyanure de potassium par la réaction de l'azote sur un « mélange de carbonate de potasse et de charbon porté à très « haute température, réaction dont le mécanisme n'a pas encore « été complètement expliqué. Je pense que ce mécanisme est analogue à celui de la synthèse de l'acide cyanhydrique, en d'autres termes, il se formerait d'abord de l'acétylure de potassium C^2K^2 composé que j'ai obtenu en effet par la réaction « du potassium sur le carbonate de potasse. Or les conditions « de la formation du cyanure de potassium sont les mêmes que « celles de la formation du potassium. L'acétylure de potassium absorberait ensuite l'azote à la température du rouge « blanc



« précisément comme l'acétylène libre absorbe l'azote sous « l'influence de l'étincelle. »

L'hypothèse de Berthelot aurait mérité une étude approfondie, et il est curieux que parmi tant de travaux sur les cyanures, il n'ait été faite aucune expérience de contrôle. Franck et Caro (28) auraient dû faire cette expérience, car il est étrange qu'ayant fait réagir l'azote sur le carbure de calcium, ils n'aient pas songé à répéter l'expérience sur celui de sodium dont on connaissait la préparation par la méthode indiquée par M. de

Forcrand (29) ou celle de M. Matignon (30) qui ont fait réagir l'acétylène sur le métal.

J'ai fait plusieurs préparations de carbure de sodium en suivant le mode opératoire de M. de Forcrand. Le produit qu'on obtient dans ces conditions répond en général à la composition moyenne suivante :

Na pour cent	41,00	} 62 0/0 de C^2Na^2 .
C combiné	21,00	
C déposé	38,00	

Ce point vérifié, j'ai refait l'expérience suivante :

Expérience II. — 2 grammes de sodium préalablement introduits dans une nacelle de fer sont chauffés deux heures dans un courant de C^2H^2 bien sec à la température de 300° . Après refroidissement on fait passer un courant d'azote et on élève progressivement la température à 800° . Après deux heures de chauffage à cette température, l'expérience a été arrêtée et le contenu de la nacelle a été analysé.

Cyanure de sodium 0,384 correspond à 0,180 Na

En répétant cette expérience et en la prolongeant pendant dix heures le sodium est transformé intégralement en cyanure sans qu'il soit possible de mettre en évidence aucune trace de cyanamide sodique.

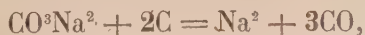
Ainsi donc l'hypothèse de Berthelot est tout au moins plausible.

Mais revenons à l'expérience 1, dans laquelle du carbonate de soude et de charbon ont été chauffés 28 heures à 1.300° pour obtenir seulement une transformation de 80 0/0 de carbonate de soude en cyanure. Cette transformation étant très faible au-dessous de 1.300° et devenant nulle à 1.000° nous devons dire que la réaction



est encore très lente à 1.300° .

Cependant à 1.300° il se forme des quantités considérables de sodium, la réaction :



a lieu entre 1.280° et 1.300° . Il s'ensuit donc que le sodium ne réagit que faiblement sur le charbon à cette température.

J'ai par suite cherché vers quelle température le sodium réagissait rapidement sur le charbon pour donner naissance à un carbure de sodium. Cette température est voisine de 1.800° .

L'expérience est très simple à réaliser.

Expérience III. — Une baguette de charbon à arc de 2 millimètres de diamètre est prise entre deux conducteurs et portée dans un courant très lent d'azote à une température d'environ 1.800° par le passage d'un courant de 40 ampères sous 10 volts. L'ensemble est monté dans un tube de fer dans lequel est introduit du sodium qui se trouve rapidement vaporisé. Après 10 minutes de chauffe la baguette se rompt. Après avoir laissé refroidir, j'ai retiré les morceaux de la baguette qui sont introduits dans un appareil à déplacement. On avait introduit 1 gramme de sodium, on le retrouve à l'état de C^2Na^2 .

J'ai en effet trouvé 473 centimètres cubes d'acétylène, soit 0 gr. 557 correspondant à 0 gr. 977 de Na. Dans les eaux de lavage il n'a pas été trouvé de cyanure. Cela n'a d'ailleurs rien d'étonnant parce qu'à la température où la baguette a été portée, il se serait sublimé.

Ainsi donc si comme l'a prévu Berthelot, l'action de l'azote sur les carbures alcalins donne bien le cyanure correspondant, la formation des carbures soit par action réductrice du carbone sur leurs carbonates, soit par action directe du carbone sur le métal, n'a lieu que très lentement à des températures inférieures à 1.800° . Et il y a lieu de chercher une autre hypothèse pour expliquer la formation des cyanures.

J'ai alors étudié l'action des catalyseurs et, comme Lewis-Thompson, Lambilly, Adler ont employé avec avantage le fer, j'ai répété mes expériences en additionnant le charbon de ce catalyseur.

Expérience IV. — On prépare d'abord un coke ferrugineux en mélangeant :

- 200 grammes de fonte grise pulvérisée finement ;
- 100 grammes de charbon de bois ;
- 200 grammes de brai,

et calcinant ensuite ce mélange au rouge sombre dans un creuset de charbon sous une couche de charbon en poudre.

Après refroidissement le coke ferrugineux est analysé et contient :

Fe	48	0/0
Matières minérales autres que le fer	0,03	
Carbone par différence	51,97	

On introduit dans le tube de fer du four une nacelle contenant 2 grammes de sodium, et un panier contenant 15 grammes de charbon ferrugineux.

Après deux heures de chauffage à 950 dans le courant d'azote passant d'abord sur la nacelle puis sur le charbon, on laisse refroidir dans l'azote. La nacelle qui contenait le sodium est parfaitement propre, le sodium a donc distillé dans le charbon. Celui-ci est alors épuisé par l'eau, et dans la solution filtrée on dose les cyanures.

On avait 500. centimètres cubes de liqueur dont il a été pris 20 centimètres cubes le titrage est fait par le nitrate d'argent décínormal en liqueur ammoniacale en présence de KI: il a fallu 16 cc. 1.

On a donc :

$$16,1 \times 0,0098 \times 25 = 3 \text{ gr. } 94 \text{ CNNa}$$

Théorie	4,26
Rendement	92,4 0/0.

Cette expérience répétée un grand nombre de fois n'a jamais donné moins de 92 0/0 de rendement et a atteint quelquefois 99 0/0.

Ainsi donc le sodium arrivant sur un mélange de fer et de carbone maintenu à 950° dans une atmosphère d'azote réagit complètement.

Mais comme à la température où a lieu la réaction le cyanure pourrait être décomposé pour carburer le fer comme cela a lieu dans la cémentation, il faut un excès de carbone.

Le dispositif employé dans l'expérience IV m'a permis d'étudier les rapports les plus avantageux de fer et de charbon à employer.

J'ai préparé quelques échantillons de coke contenant des doses croissantes de fer.

Le temps de chauffage a été de deux heures dans chaque réaction, le poids de sodium employé restant le même (2 gr.).

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Premier tableau .

	1 C Fe 90 10	2 C Fe 80 20	3 C Fe 70 30	4 C Fe 60 40	5 C Fe 50 50	6 C Fe 40 50	7 C Fe 30 70	8 C Fe 20 80	9 C Fe 10 90
Poids de coke employé	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.
Na employé	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Poids de cyanure formé.	0,86	2,70	3,20	4,0	4,02	3,80	2,70	1,36	0,74
Poids de cyanure théorique	—	—	—	4,26	—	—	—	—	—
Rendement 0/0	20	63	75	94	94	89	63	32	16

Une autre série d'essais fut faite en employant le coke à 50 0/0 de fer et 50 0 0 de charbon et en faisant varier le poids du sodium mis en œuvre.

Deuxième tableau

	1 Na 2 gr.	2 Na 4 gr.	3 Na 6 gr.	4 Na 8 gr.	5 Na 8 gr.
Composition (50 Fe . . du coke (50 C . . .	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.	15 gr.
Poids de cyanure théorique	4,26	8,52	12,78	17,04	21,30
Poids de cyanure trouvé	4,02	8,40	7,20	6,70	5,02
Rendement 0/0	94	95	56	35	23

L'examen de ces résultats montre que le fer carburé intervient dans la réaction pour fournir le carbone nécessaire à la formation du cyanure et qu'il faut un excès de carbone pour maintenir le fer carburé. Si nous prenons par exemple la réaction 5 du 2^e tableau, 10 grammes de sodium auraient dû nous donner 21 gr. 30 de cyanure, mais nous avons 3 gr. 1 de carbone à fournir. Notre coke en amenait 7 gr. 5 si la réaction avait été théorique, il nous serait resté un fer contenant 2,4 de carbone pour 7,5 de fer, c'est-à-dire un mélange très voisin du mélange 8 du tableau précédent, et le résultat est tout à fait du même ordre.

En résumé, on voit que pour réaliser une transformation aussi complète que possible du sodium en cyanure, il faut un grand excès de fer et un grand excès de charbon. Cet excès de fer et de charbon fait qu'on ne pourra jamais songer à obtenir des masses cyanurées très riches en cyanures.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES CYANURES A PARTIR DU CARBONATE DE SOUDE

La réaction : $\text{CO}_3\text{Na}^2 + 4\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{CNNa} + 3\text{CO}$ donne lieu à une transformation quantitative de carbonate en cyanure au-dessus de 930° en présence de fer et d'un excès de charbon, et en utilisant l'azote pur. Il convient d'ailleurs de ne pas dépasser 1.000° parce qu'au-dessus de cette température le cyanure formé se sublime aisément.

On doit envisager deux hypothèses dans la formation des cyanures à partir du carbonate de sodium.

Ou bien il y a d'abord formation de sodium qui réagit ensuite en présence du catalyseur sur le carbone et l'azote, ce qui constituerait deux phases,

Ou bien la réaction se produit telle que l'équation l'indique en une seule phase.

Il y a donc lieu de rechercher si la réaction de formation du sodium peut se faire entre 950 et 1.000° :

1° En l'absence de catalyseur ;

2° En présence de catalyseur.

La technique employée dans la série d'expériences qui vont être décrites est la suivante :

On prépare un mélange :

5 gr. $75 \text{ CO}_3\text{Na}^2$,
1 gr. 40 C ,
1 gr. CO_3Ca ,

bien séché et homogène [Sainte-Claire Deville].

Le mélange de carbonate de soude et de charbon est versé

dans une cartouche fermée d'un côté. Cette cartouche est introduite dans le tube de fer d'un des fours. On introduit ensuite dans le même four un panier de fer contenant 15 grammes de charbon ferrugineux (50 parties fer, 50 parties charbon) : le panier de fer se trouve contre l'orifice de la cartouche, le courant d'azote passe d'abord autour de la cartouche et traverse le panier de fer.

On peut admettre que dans ces conditions le mélange fournissant le sodium, et qui dégage abondamment de l'oxyde de carbone, n'est pas en contact direct avec l'azote passant dans le tube.

Le sodium distille et vient passer sur le panier contenant le charbon ferrugineux pour y réagir.

Les expériences ont toutes été faites dans ces conditions, et le chauffage à la température indiquée a été maintenu deux heures.

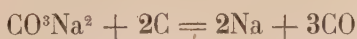
Après refroidissement dans l'azote, le panier contenant le charbon ferrugineux est retiré, lessivé et on procède au dosage des cyanures. Le dosage des cyanures indique dans les essais qui vont suivre la quantité de *sodium* formé.

Expériences :

T.	Cyanure trouvé	Rende- ment	Observations
800°	—	—	(Le charbon ferrugineux ne contenait presque rien.
900°	—	—	
1.000°	—	—	Le cyanure a été trouvé sublimé dans les parties froides du tube de fer).
1.100°	0,71	11,80/0	
1.200°	2,36	38	
1.300°	4,48	72,1	

On peut donc dire qu'en l'absence de catalyseur la formation de sodium n'est sensible qu'à partir de 1.100°.

J'ai alors recherché si la présence du fer carburé dans la réaction :



ne permettait pas d'abaisser la température de cette réaction.

La technique employée a été la même que dans les expériences

ces précédentes, mais dans la cartouche on a introduit un mélange bien homogène constitué par le mélange suivant :

CO^2Na^3	5 gr. 775
Charbon	1 gr. 400
Fonte porphyrisée	3 gr.

Le panier contenant la fonte carburée a été ensuite introduit dans le four contre la cartouche. Après deux heures de chauffage et refroidissement subséquent dans l'azote, on a procédé à l'analyse du contenu de la cartouche et du panier :

Expériences :

T.	CNNa dans le panier	CO^3Na^2 restant dans la cartouche
800°	traces	5 gr. 71
900°	0,98	4 gr. 66
1.000°	5,12	0 gr. 19

La dernière réaction qui a été presque quantitative, montre donc bien l'influence du fer dans la réaction.

Cette réaction se fait très rapidement. Le dégagement d'oxyde de carbone montre qu'elle est terminée dans la première demi-heure de chauffe, tandis que la réaction totale de cyanuration demande au moins deux heures.

Dans ces conditions, le mécanisme de la formation des cyanures à partir du carbonate de sodium doit se faire en deux phases :

1° Formation du sodium devenue rapide à partir de 950° en présence du catalyseur fer ;

2° Cyanuration du sodium suivant le mécanisme explicité au premier chapitre.

La chaleur dégagée par la formation du cyanure de sodium solide à partir des éléments est, d'après Berthelot de 22 cal. 6. Cette quantité de chaleur serait, d'après un calcul très simple, suffisante pour élever de 376° une masse de 200 grammes contenant après la réaction une molécule de CNNa. Mais il faudrait que cette formation fût instantanée. Or il n'en est rien. La fixation de l'azote est une opération assez longue, si l'exothermicité de la deuxième phase de la réaction,

facilite la première phase en accroissant la vitesse, elle n'en est pas le facteur principal.

Ainsi le fer carburé introduit dans la réaction joue un double rôle ; il abaisse la température de réduction du carbonate de soude, et comme je l'ai montré dans le chapitre précédent il fournit le carbone nécessaire pour la formation de $CNNa$.

Le mécanisme chimique de la formation du cyanure de sodium étant élucidé, l'étude industrielle se ramène :

- 1° A la préparation des matières premières ;
- 2° A leur chauffage ;
- 3° A l'extraction des cyanures formés.

Il y avait lieu toutefois de rechercher d'autres substances catalysantes qui naturellement doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- 1° Abaisser la température de formation du sodium ;
 - 2° Fournir le carbone nécessaire à la formation du cyanure.
-

CHAPITRE III

I. — PRÉPARATION DU CÉRIUM

II. — FIXATION DE L'AZOTE PAR LE CÉRIUM EN PRÉSENCE DE CARBONE

1° La facilité avec laquelle les terres cériques fournissent des carbures m'a laissé supposer que les terres de ce groupe pouvaient fournir des catalyseurs susceptibles d'être utilisés dans la préparation des cyanures.

La fabrication des manchons Auer consomme *annuellement* plus de 20 tonnes d'oxyde de thorium. On a donc au moins 100 tonnes d'oxyde de cérium par an dont on n'a pas l'emploi, la fabrication du cérium par l'électrolyse ne consommant pas plus de 15 à 20 tonnes par an. Il existe donc dans les différentes usines fabriquant du nitrate de thorium des stocks considérables de terres cériques, aucune objection industrielle ne pouvant être faite sur la rareté de ces terres.

J'ai alors préparé un mélange de :

CO^3Na^2		100 gr.
Charbon		80 gr.
Brai		40 gr.
Terres cériques.		100 gr.

qui a été calciné à basse température.

15 grammes de ce mélange mis en grains de la grosseur d'une lentille ont été introduits dans un panier en toile métallique et introduits dans le tube de fer de notre four, puis chauffé deux heures dans un courant d'azote à 953°. Après

refroidissement dans l'azote, le contenu du panier est lessivé et on y dose :

1° Le sodium total ;

2° Le cyanure formé :

On trouve rapporté en carbonate 3 gr. 72 CO_3Na^2

Le dosage des cyanures donne 3 gr. 02

Théorie 3 gr. 44

Rendement $\frac{3,02}{3,44}$ 87,8 0/0

En présence de ce résultat, j'ai cherché à élucider, comme je l'ai fait dans le cas du fer, le mécanisme de la réaction.

Mosander (33) en calcinant l'oxalate cérique dit avoir obtenu un carbure inattaquable par les acides et qui correspondrait dans la notation actuelle à CeC^3 . L'existence de ce carbure inattaquable par les acides paraît, comme il ressort de nos expériences, probable.

Moissan (34) étudiant le carbure de cérium qu'il avait préparé au four électrique dit que l'azote et le phosphore sont sans action sur le carbure à la température de 600° l'ammoniaque n'a pas produit d'azoture.

M. Matignon (35) a combiné l'azote aux métaux des terres rares en employant le procédé de M. Maquenne (36) ; mais M. Matignon ne donne pas la température de la réaction que Muthmann et Kraft (37) fixent vers 850° .

Afin d'étudier la fixation de l'azote par le cérium en présence de carbone, j'ai dû préparer du cérium métallique.

Le mode opératoire de Winckler (38) qui fournit le cérium mélangé à de la magnésie ne pouvait convenir. Le procédé électrochimique de Muthmann, Hofer et Weiss (39) qui fonctionne industriellement, fournit le cérium dans un état de pureté suffisant après un affinage, mais la technique en est assez difficile au laboratoire.

J'ai pensé qu'on pouvait, comme l'a fait Hackspill (40) pour les métaux alcalins, utiliser le calcium pour réduire le chlorure cérique.

Déjà Max Moldenhauer (41) avait employé le calcium pour réduire le fluorure de cérium mélangé de spath fluor. Ce procédé exige une température très élevée pour fondre le fluorure

de cérium dans le spath fluor, et il est très difficile d'avoir des creusets qui résistent à cette réaction. A la température où il convient d'opérer, les creusets en fer s'oxydent dans la flamme du four et si on emploie des creusets de terre, le cérium métal attaquant avec énergie les silicates est obtenu très impur.

Le procédé que j'ai employé consiste à réduire le chlorure céreux par le calcium au sein d'une masse de chlorure de calcium.

Le point de fusion du cérium métal est d'environ 625° . Celui du chlorure de cérium est, d'après Bôurion, 840° et celui du calcium est de 750° . Le mélange à parties égales des deux chlorures fond vers 790° , température supérieure à celle de la fusion du métal.

Préparation du chlorure céreux anhydre. — Le chlorure hydraté de cérium $2\text{CeCl}^3, 15\text{H}^2\text{O}$, s'obtient avec la plus grande facilité, on le fond dans son eau de cristallisation, et dans la solution chaude on introduit une quantité de chlorure de calcium sec, calculée de telle sorte que l'on obtienne après dessiccation finale poids égaux de CeCl^3 et de CaCl^2 .

L'addition du chlorure de calcium a pour effet de faire prendre en masse sèche qu'il est facile de broyer finement; cette poudre se laisse dessécher facilement dans une atmosphère d'HCl et sans qu'il soit nécessaire de dépasser 200° . J'ai pu préparer ainsi sans difficultés quelques kilos de chlorure céreux à 50 0/0 de CaCl^2 .

Réduction du chlorure céreux. — Le chlorure céreux tel qu'il vient d'être préparé est mélangé avec du calcium en linaille, en quantité théorique d'après le poids de CeCl^3 contenu dans les chlorures mixtes et introduit dans une cartouche en tôle mince; on tasse énergiquement la matière dans la cartouche, celle-ci est fermée au moyen d'un couvercle à frottement doux mais non hermétique.

D'autre part il a été fondu à l'avance du chlorure de calcium dans un creuset de fer. Il suffit alors d'introduire la cartouche du côté du couvercle dans le bain de CaCl^2 fondu. Au début la cartouche plus légère que le bain doit être maintenue plongée,

mais au fur et à mesure de la réaction au sein de la cartouche, le chlorure de calcium rentre par le couvercle non hermétique et la réaction est terminée quand la cartouche tombe au fond du bain par suite de la rentrée du CaCl_2 . On la retire ensuite, et après refroidissement on détache le couvercle au fond duquel on trouve le cérium métal réuni dans un culot.

Le métal est lavé à l'eau tiède, brossé, décapé à la lime et séché à l'alcool.

En nettoyant à la lime les parties qui ont été en contact avec le fer de la cartouche, on obtient un métal qui n'est pas *pyrophorique*. C'est une caractéristique du cérium pur ; le cérium pyrophorique est toujours souillé de fer. Le cérium ne décompose pas sensiblement l'eau à froid. Sa densité est de 6,76, il fond à 625° .

Cette technique est applicable à tous les métaux du groupe cérique dont le point de fusion est inférieur au point de fusion du fer.

II. — En possession de métal cérium pur, j'ai entrepris les recherches qui suivent dans le but d'élucider l'action des terres cériques dans la préparation des cyanures.

Expérience I. — 3 grammes de cérium métal mis en limaille et mélangés avec 1 gramme de charbon, sont versés dans une nacelle de fer qui est introduite dans le four chauffé à 800° dans un courant d'azote. Après *deux heures de chauffage*, on laisse refroidir dans l'azote. Traitée par l'eau, la solution aqueuse ne renferme pas de cyanure. Le métal était en partie carburé, car on a eu un petit dégagement d'acétylène. On a recherché l'azote ammoniacal dans le résidu insoluble. Les résultats ont été négatifs. L'expérience renouvelée trois fois donne les mêmes résultats. On peut donc en conclure que l'azote ne réagit pas à 800° sur le cérium métal en présence de charbon, et que, même à cette température, la carburation du métal est faible.

Expérience II. — J'ai répété l'expérience précédente, mais en chauffant à 930° . Le produit obtenu a été divisé en deux parties. Sur *la première partie* on a procédé à l'analyse. A cet effet, le produit de la réaction constituant la première partie est intro-

duit dans un ballon de 500 centimètres cubes muni de deux tubulures à robinet. On fait le vide dans cet appareil et par un des tubes à robinet on introduit 250 centimètres cubes de solution aqueuse d' H^2SO^4 à 10 0/0. Lorsque les gaz cessent de se dégager, on réchauffe la solution et les gaz sont déplacés par emplissage du ballon avec la solution sulfurique.

Les gaz passent d'abord dans un laveur à potasse préalablement taré pour absorber CO^2 s'il y a lieu, et après avoir mesuré leur volume sont dirigés dans un tube à combustion pour doser le carbone qui est exprimé en C^2H^2 . On dose ensuite l'ammoniaque dans la solution sulfurique.

La *deuxième partie* est remise dans la nacelle avec son poids de CO^3Na^2 et 2 gr. 5 de charbon et chauffée deux heures à 930° dans le courant d'azote. Après refroidissement dans l'azote on retire la nacelle dont on verse le contenu dans l'appareil tubulé pour déplacer les gaz. Le déplacement des gaz se fait par l'eau pure. Les cyanures sont dosés dans la solution. On recherche en outre dans la solution l'ammoniaque libre après séparation des cyanures.

Le tableau suivant résume le résultat de trois expériences :

	I	II	III
Poids de cérium mis en œuvre . . .	5 gr.	5 gr.	5 gr.
Poids de carbone	1 gr.	1 gr.	1 gr.
Poids après chauffage à 930° dans l'azote	6 gr. 252	6 gr. 255	6 gr. 248

	I		II		III	
Poids de matière	3gr.126	3gr.126	3gr.127	3gr.127	3gr.124	3gr.124
Volume de gaz dégagé	140 cc. 7		138 cc. 5		146 cc. 4	
C^2H^2	0gr.163		0gr.160		0gr.171	
CO^2	0gr.140		0gr.140		0gr.046	
NH^3	0gr.153		0gr.155		0gr.151	
Carbonate de soude ajouté	3 gr. 126			3 gr. 127		3 gr. 124
Charbon ajouté	2 gr. 500			2 gr. 500		2 gr. 500
Volume de C^2 de gaz dégagé.	2 cc. 9			2 cc. 9		2 cc. 9
CO^2	traces			traces		traces
Ammoniaque.	traces			traces		traces
CNNa	2gr.680			2gr.800		2gr.647
Rendement en CNNa calculé sur CO^3Na^2	92 0/0			96 0/0		91 0/0

Le résidu insoluble qui n'est pas attaqué par l'acide dilué et dans lequel se trouve le cérium brûle à l'air avec vivacité. Il est possible qu'on se trouve en présence du carbure de Mosander.

Il a donc été fixé :

I	II	III
0 gr. 232	0 gr. 255	0 gr. 248 d'azote.

En ramenant la quantité d'ammoniaque trouvée à la totalité du produit mis en expérience, on trouve :

I	II	III
0 gr. 306	0 gr. 310	0 gr. 302
correspondant à :		
0 gr. 252	0 gr. 2553	0 gr. 2437 d'azote.

L'augmentation de poids et le dosage sont donc tout à fait concordants ; mais le cérium n'a pas été seulement transformé en CeN , car on aurait dû trouver dans les trois expériences $0,452 N^2$.

La présence de C^2H^2 indique qu'il y a eu formation de carbure, et celle de CO^2 laisse entrevoir la formation d'un corps intermédiaire, qui aurait la même formule que la cyanamide calcique.

Malgré tous mes efforts je n'ai pas pu mettre autrement en évidence la formation de ce corps intermédiaire, mais je tiens sa formation comme très possible, car j'ai pris toutes les précautions désirables pour m'assurer qu'il s'agissait bien de CO^2 .

Dans ces conditions, le processus dans la première phase de ces expériences serait le suivant :

L'azoture se formant vers 850° , la réaction débute par sa formation, mais à température plus élevée (930°) le carbone en excès déplacerait l'azote petit à petit pour donner du carbure. Ce déplacement se faisant avec formation d'un composé intermédiaire (cyanamide) instable à haute température.

La deuxième partie de ces expériences montre qu'il n'existe plus en présence de CO^2Na^2 , ni azoture, ni corps intermédiaire, ni carbure CeC^2 , puisqu'il n'y a plus dégagement d'acétylène ; cependant le cérium paraît s'y trouver à l'état de carbure non défini. Il semble donc bien que comme pour le fer carburé, le cérium carburé agit en abaissant la température de formation du sodium.

Expérience III. — Pour étudier le rôle joué par le carbure de cérium, j'ai préparé du carbure de cérium en chauffant à 300° le cérium métal dans l'acétylène. Le produit obtenu dégage 80 centimètres cubes d'acétylène par gramme; il est moins hygroscopique que le carbure Moissan. Sa teneur en cérium correspond sensiblement à un produit contenant 80 0/0 de CeC^2 . Je n'ai pu par cette méthode obtenir un produit plus pur, mais tel qu'il est il convenait très bien aux expériences qui vont suivre.

2 gr. 5 de carbure de cérium préparé comme il vient d'être dit, 2 gr. 5 de charbon et 2 gr. 5 de CO^2Na^2 sont intimement mélangés introduits dans la nacelle d'un des fours, et chauffés à 930° dans un courant d'azote. Après deux heures de chauffage et refroidissement subséquent dans l'azote, le contenu de la nacelle est lessivé et les cyanures sont dosés dans la solution filtrée.

	I	II	III	IV	V
Carbure de cérium . . .	2 gr. 5	»	»	»	»
Carbonate de soude . . .	2 gr. 5	»	»	»	»
Charbon	2 gr. 5	»	»	»	»
Cyanure de sodium . . .	2 gr. 29	2,70	2,28	2,31	2,29
Rendement	99,1	99,4	98,9	99,9	99,1

Le résidu insoluble, séché, brûlé à l'air très vivement, laisse un résidu d'oxyde cérique de 2 gr. 30 en moyenne, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de perte de cérium. Je n'ai pas pu faire l'analyse du produit carburé qui contenait visiblement du charbon en excès. Mais il me paraît bien vraisemblable qu'il doit répondre au carbure de Mosander.

Le carbure de cérium est donc un excellent agent de formation des cyanures.

Ainsi, comme le fer, les terres cériques se carburent et agissent :

- 1° en abaissant la température de la formation du sodium ;
- 2° en fournissant le carbone nécessaire à la formation du cyanure.

CHAPITRE IV

§ 1. — *Matériel semi-industriel pouvant servir à la préparation du cyanure par action de l'azote sur les composés solides.*

§ 2. — *Matériel industriel.*

§ 1. — Je n'entrerai pas dans le détail de la préparation de la matière à cyanurer.

En suivant les indications du brevet Roca pour la technique, et en employant les proportions qui découlent des expériences, et qui sont sensiblement :

CO^3Na^3	1 partie
Charbon	2 parties
Fer	2 parties

ou en employant les terres cériques

CO^3Na^2	1 partie
Charbon	1 partie
Ce^2O^3	1 partie

on obtient des matières solides qui, chauffées à 930° - 950° dans un courant d'azote fourniront du cyanure de sodium avec un rendement d'au moins 95 0/0 (calculé sur CO^3Na^2).

La préférence doit être donnée aux terres cériques comme catalyseur. En effet, les masses cyanurées doivent être épuisées par l'eau, et lorsqu'on s'est servi du fer comme catalyseur on observe toujours une formation importante de bleu de Prusse. Cet inconvénient disparaît avec les terres cériques. De plus le fer a une tendance à s'agglomérer et son pouvoir catalyseur disparaît après plusieurs réactions. Il n'en est pas de même

avec les terres cériques qui paraissent pouvoir être réutilisées très longtemps.

Le problème industriel est un problème de chauffage et l'on peut dire que la fabrication industrielle du cyanure au moyen de l'azote de l'air serait réalisée depuis 60 ans (empiriquement toutefois), si avec les moyens ordinaires de chauffage on avait pu réaliser un matériel résistant à une température soutenue de 930°.

Calcul de la quantité théorique d'azote qu'on pourra fixer par kilowattheure. — La réaction $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{NaCy} + 3\text{CO}$, absorbe 138,5 calories. On aura donc pour 100 grammes de cyanure 141,5 calories

Il y a lieu de porter l'azote (5 fois à peu près la quantité théorique) à la température de 930°, ce qui exigera environ	40	»
à chauffer à la même température la masse à cyanurer, ce qui demandera encore . . .	130	»
il y aura à fournir en totalité pour 100 grammes de cyanure de sodium	170	
	311,5	calories

L'équivalent calorifique d'un kilowattheure étant 865 cal. $\frac{3.600}{4,17}$ on voit qu'en utilisant le chauffage électrique, on ne pourra obtenir plus de $\frac{865}{311,5} = 277$ grammes de cyanure de sodium par kilowattheure.

Le cyanure de sodium contenant 28,5 Az., ce serait donc **79 grammes** d'azote fixé théoriquement par kilowattheure.

Le chauffage extérieur d'un tube laboratoire, soit dans une grille, soit dans du charbon, soit au moyen d'une flamme de gazogène, donnerait certainement de meilleurs résultats au point de vue économique, mais ne pourrait être envisagé que si les matériaux de ce tube laboratoire pouvaient résister longtemps à une température de plus de 1.000°. On pourrait sans doute y arriver avec des tubes de magnésie, mais la construction de ces tubes constitue toute une étude à entreprendre et qui sort du cadre de mes recherches.

Une autre solution consisterait à chauffer à l'intérieur d'un tube avec du gaz provenant d'un gazogène et ayant une com-

position voisine de $Ce + 3N^2$. Comme la température de sortie des gaz ne devrait pas être inférieure à 930° , il faudrait pour pouvoir utiliser ce mode de chauffage que les gaz pénétrant dans l'appareil à une température d'au moins 1.300° . Un calcul très simple montre que dans ces conditions 1 molécule d'azote fixée demanderait 1.600 litres de gaz, c'est-à-dire un courant gazeux très violent à une température telle que le cyanure serait sublimé. On pourrait obvier d'ailleurs à cet inconvénient, mais il en est un plus grave, c'est que 1.600 litres de gaz de composition $CO^3 + 3N^2$ pour 28 grammes d'azote représentent une consommation de 220 grammes de charbon qu'il faudrait récupérer dans des moteurs à gaz pauvre. Comme d'autre part dans la réaction $Na^2CO^3 + 4C + N^2 = 2NaCy + 3CO$, il y a en plus la formation de 84 grammes de CO pour 98 grammes de cyanure qu'il faut déjà récupérer, on voit que la formation de cyanures correspondrait sensiblement à la production de 500 HP pour 100 kilogrammes de cyanure. Dans ce cas, il faut considérer la production de cyanure comme le produit secondaire d'une usine productrice d'énergie.

Cette thèse est d'ailleurs parfaitement soutenable ; j'ai pensé toutefois qu'il valait mieux employer le chauffage électrique, Notre pays disposant de nombreuses chutes d'eau, et récupérer l'oxyde de carbone sous une forme chimique par exemple à l'état de formiate.

J'ai été conduit à étudier deux fours, l'un semi-industriel, l'autre industriel.

§ 1. — Le four semi-industriel que j'ai établi comporte comme pièce essentielle, un chauffoir simple à établir constitué par un tube de charbon et une baguette de charbon située dans l'axe de ce tube et protégée par lui contre toute rupture par choc ou par pression. Les deux pièces constituent des résistances montées en série.

Pour cela, le tube est fermé à une de ses extrémités par un bouchon de charbon que l'on soude au moyen d'un peu de brai. Il est ensuite calciné. Dans le tube ainsi bouché, vient s'encastrier une des extrémités de la baguette.

Si la température doit rester au-dessous de 1.000° comme c'est le cas dans la préparation des cyanures par les alcalis, les extrémités du tube et la baguette sont simplement prises

dans des colliers de nickel qui amènent le courant par l'intermédiaire des conducteurs. Une bague isolante en terre réfrac-

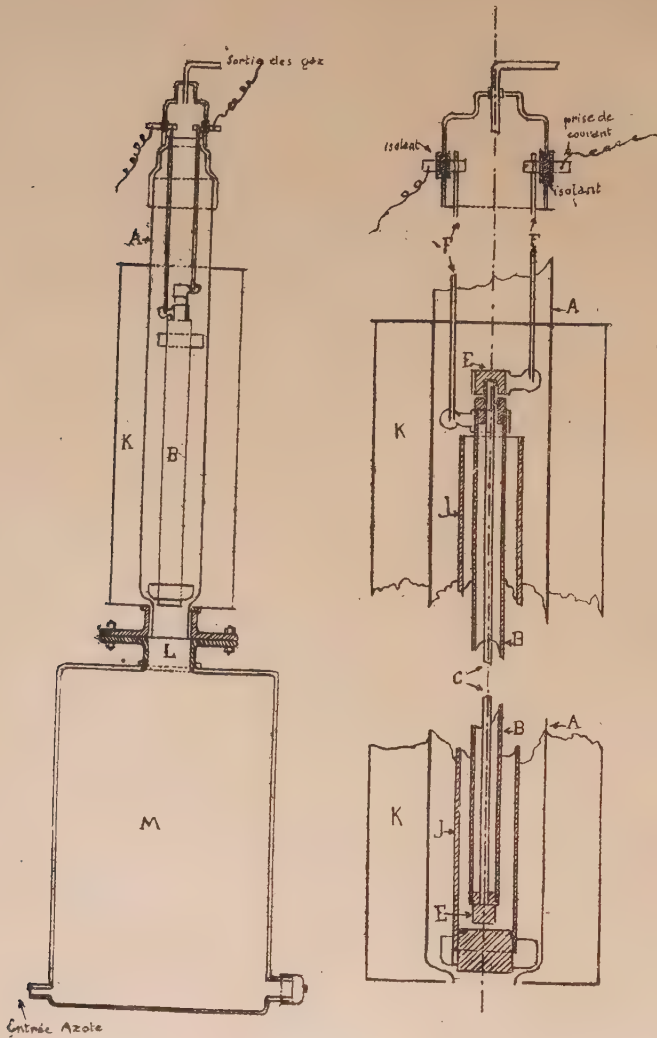


FIGURE 2

taire, placée à l'entrée du tube, maintient la baguette dans l'axe.

Pour des températures plus élevées, l'extrémité du tube est

prise dans un charbon très épais, la baguette dans un cylindre de fort diamètre, et ces pièces sont prolongées jusque dans une région de moindre température où elles reçoivent le courant par des colliers de nickel.

Le nickel est préférable au fer pour les colliers parce qu'il ne se carbure pas dans les conditions où il est placé ; le fer se carbure au contraire très rapidement.

Il n'y a pas d'avantage à rechercher un tube mince ; il y a au contraire intérêt à ce qu'il soit mécaniquement résistant. L'action calorifique sur les matières chauffées est en outre moins brutale et il est possible d'employer des baguettes fines portées alors à très haute température. On peut ainsi utiliser des différences de potentiel suffisamment élevées.

Le chauffeoir qui vient d'être décrit se trouve à l'intérieur d'un tuyau suivi d'un réservoir étanche. Une trappe perforée sépare le tuyau du réservoir. Il est d'abord chauffé une 1/2 heure ; on y introduit alors une charge de 2 kilogrammes et au bout de deux heures, la trappe perforée ayant été enlevée, la charge tombe dans le réservoir où elle se refroidit.

On introduit une nouvelle charge qui sera vidée deux heures après.

Le refroidissement de la masse cyanurée doit avoir lieu dans l'azote. Dans l'air ou dans l'oxyde de carbone, la matière s'oxyde pendant le refroidissement.

Le four est chauffé à 950° et consomme 2 kilowatts à l'heure. Il y a production horaire de 160 à 200 grammes de cyanure, soit fixation à l'heure de 58 grammes d'azote, soit encore 29 grammes par kilowattheure, chiffre que nous nous étions fixé comme minimum dès le début.

L'usure du chauffeoir paraît insignifiante (fig. 2).

§ 2. — Le dispositif que je viens de décrire présente, dans une installation importante, des inconvénients très nombreux. On ne pourrait pas multiplier le nombre des chauffeoirs sans craindre des courts-circuits car les matières à cyanurer sont conductrices à chaud.

C'est pourquoi j'ai établi un autre dispositif de four. Des baguettes de charbon servent encore pour chauffer le tube laboratoire mais extérieurement.

L'azote sera réchauffé au contact des baguettes portées à haute température et passera ensuite dans le tube laboratoire. Ainsi, les matières à cyanurer seront chauffées non seulement par l'extérieur, mais encore dans la masse.

Le four en lui-même est essentiellement constitué par un

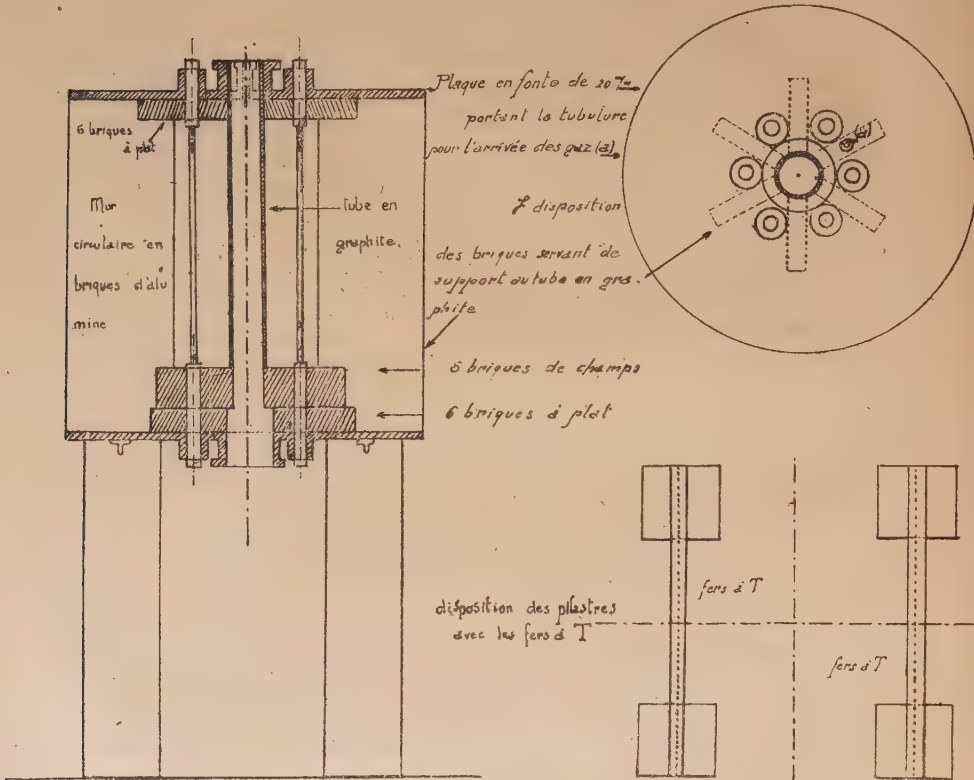


FIGURE 3

cuvelage en maçonnerie assis sur une plaque de fonte à la partie inférieure et fermé à la partie supérieure par une autre plaque de fonte.

Les deux plaques portent six cheminées réparties sur les sommets d'un hexagone régulier. Par ces cheminées s'introduisent les six résistances baguettes de charbon de cornue manchonnées. L'ajustement des manchons sur les cheminées assure le contact électrique à la masse et le courant passe de la pla-

que supérieure à la plaque inférieure par l'intermédiaire des baguettes chauffantes.

Dans l'axe de la couronne formée par les électrodes on trouve le passage du tube laboratoire central. Le tube central laboratoire ne va pas jusqu'à la plaque inférieure, mais en est isolé électriquement par six briques en disposition rayonnante permettant le passage du gaz envoyé par un ajustage spécial à travers la plaque supérieure.

Les orifices qui correspondent au tube central sont disposés de manière à recevoir à la partie supérieure l'entonnoir de chargement, et le tube de dégagement des gaz. A la partie inférieure est fixée une boîte hermétiquement close où tombe et refroidit à l'abri de l'air la matière qui a réagi (fig. 3).

La charge est répartie seulement sur un mètre de hauteur pour que la matière rendue pâteuse par la haute température ne s'écrase pas trop et ne vienne ainsi obstruer le passage des gaz.

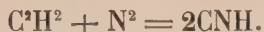
DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

RÉACTION DE L'AZOTE SUR LES GAZ

Berthelot (42) après avoir établi que tous les composés hydrocarbonés donnent, sous l'influence de l'étincelle, naissance à l'acétylène, ajoute : « Il semble que l'azote mêlé à une vapeur hydrocarbonée quelconque, doive aussi former de l'acide cyanhydrique », et il vérifie cette conséquence avec l'éthylène C^2H^4 et l'hydrure d'hexylène (des pétroles) C^6H^{14} (1).

Observant la réaction faite par l'étincelle qu'il explicite



Berthelot constate la formation de charbon et d'hydrogène. Il attribue cette formation à une décomposition distincte, mais simultanée de l'acétylène ; il ajoute que cette complication peut être évitée en ajoutant à l'avance au mélange un volume d'hydrogène convenable, par exemple 10 fois le volume de l'acétylène.

L'expérience de Berthelot est toute entière à citer : « Dans « une expérience faite sur 160 centimètres cubes d'un mélange « formé de 10 volumes d'acétylène, 14,5 d'azote et 75,5

(4) J'ai conservé la dénomination de Berthelot.

« d'hydrogène, j'ai trouvé, dit-il, au bout d'une heure et demie
« d'étincelles, 8 centimètres cubes (10 mgr.) d'acide cyanhy-
« drique, sans dépôt de charbon. Quand l'action commence
« à s'arrêter, on peut la manifester de nouveau, en enlevant
« l'acide cyanhydrique à l'aide d'un fragment de potasse
« humectée, puis en exposant le gaz purifié à l'influence des
« étincelles ».

Dans son œuf électrique, les produits de la réaction restaient donc au contact de l'étincelle, et si l'acide cyanhydrique, particulièrement stable, pouvait rester en quantités appréciables, on peut supposer que les composés non carbonés de l'azote qui pourraient prendre naissance dans la même réaction seraient totalement dissociés dans ces circonstances. Je fais allusion à la formation d'ammoniaque dont il est facile de se rendre compte. Pour cela il suffit de faire circuler les gaz à travers l'œuf électrique, et d'éliminer à la suite l'acide cyanhydrique par un premier barbotage dans une solution alcaline, tandis que l'ammoniaque formée est absorbée par un deuxième barbotage dans une solution titrée d'acide sulfurique.

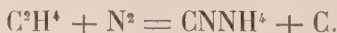
L'analyse des produits obtenus montre alors que la réaction de l'azote et de l'acétylène dans l'étincelle doit être



Si Berthelot n'a pas mis en évidence la formation de ce composé c'est que le fragment de potasse humectée qu'il introduisait dans l'œuf électrique décomposait le cyanure d'ammonium, et que l'ammoniaque était dissociée en azote et hydrogène sous l'action de l'étincelle pendant des heures.

Cette constatation est d'une importance capitale au point de vue de la fixation de l'azote dans l'étincelle, car le rendement d'azote fixé au kilowattheure est fortement augmenté.

Cette réaction n'est pas particulière à l'acétylène. Avec l'éthylène j'ai mis en évidence la formation d'ammoniaque.

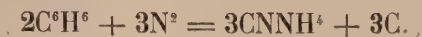


De même avec le méthane on obtient :



Figuier (43) avait déjà obtenu ce résultat sous l'influence de

l'effluve. Il est loisible de mettre en évidence la formation de cyanure d'ammonium en carburant l'azote avec le benzène cristallisable.



Cette formation d'ammoniaque ne fait d'ailleurs que confirmer le travail de E. Briner et E.-L. Durand (44). Le travail de ces derniers auteurs est le plus important et ouvre vraiment la voie des recherches dans cet ordre.

Ces auteurs remarquent que ces réactions se font avec contraction de volume et que, néanmoins, c'est sous une pression inférieure à la pression atmosphérique qu'ils obtiennent le meilleur rendement. Ils opèrent dans un tube laboratoire immergé dans un réfrigérant neige carbonique éther pour éliminer des régions dangereuses de l'étincelle l'acide cyanhydrique formé. Mais les rendements qu'ils accusent avec le mélange azote éthane sont extrêmement faibles : 0 gr. 15 pour l'ammoniaque par kilowattheure et 0 gr. 03 pour l'acide cyanhydrique.

Avec le mélange azote acétylène, ils obtiennent 0 gr. 10 d'acide cyanhydrique par kilowattheure et 0 gr. 07 d'ammoniaque par kilowattheure.

Il est juste de remarquer que ces auteurs ont opéré avec une dépense d'énergie très faible : comme j'ai obtenu dès le début de mes recherches des quantités environ 50 fois plus fortes par kilowattheure, cette différence doit être attribuée à un emploi différent de l'étincelle.

Je vais donc décrire par le détail les différents montages électriques que j'ai été amené à faire ainsi que les différents fours que j'ai dû construire.

CHAPITRE II

LE MATÉRIEL ÉLECTRIQUE

Un premier appareil fut établi au moyen d'un tube de verre de 2 centimètres de diamètre muni d'une tubulure. L'étincelle d'un petit transformateur donnant 1.000 volts et $1/10$ d'ampère

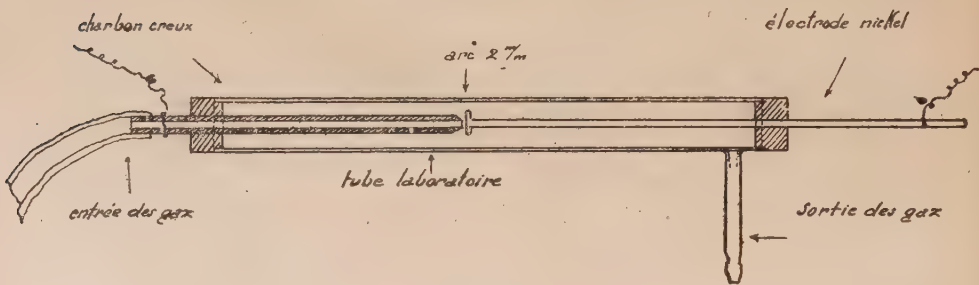


FIGURE 4

jaillissait à l'intérieur de ce tube entre un disque de nickel et un charbon creux qui servait à l'arrivée des gaz (fig. 4).

Le transformateur étant à circuit magnétique ouvert, le potentiel tombait entre 300 et 400 volts quand passait l'étincelle, l'intensité variait peu.

Comme l'étincelle se coupait fréquemment, l'appareil transformateur fut remplacé par un autre, construit au laboratoire et qui pouvait donner 1.500 volts et 0,5 amp.

Ce dernier permit d'allonger l'étincelle qui se trouve alors présenter dans le courant gazeux l'aspect d'une véritable flamme. Cependant comme elle naissait étroite et immobile sur

une très petite section du tube, une très grosse partie du courant gazeux circulait sans aucune utilité, ce qui nous conduisit à faire éclater l'étincelle entre deux conducteurs rectilignes faisant un angle de quelques dizaines de degrés (20° à 30°) (fig. 5).

Le gaz était amené par un ajutage dans la bissectrice de l'angle formé.

On a, dans ces conditions, une véritable nappe de feu, l'étincelle jaillit au point où les électrodes sont le plus rapprochées, mais une fois les ions gazeux formés et déplacés dans le courant d'air, l'étincelle jaillit, suit cette ligne de moindre résistance jusqu'à ce qu'elle atteigne une longueur suffisante pour

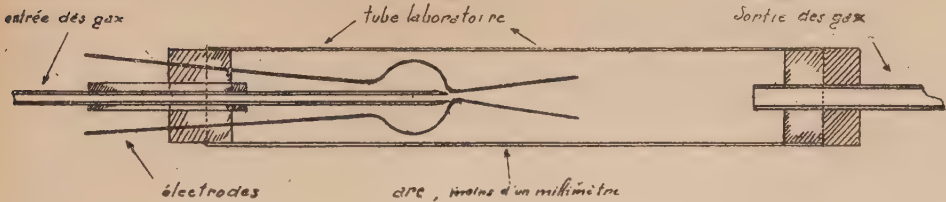


FIGURE 5

se couper. Alors elle jaillit de nouveau au point primitif et le phénomène se répète un assez grand nombre de fois par seconde pour donner l'impression d'une nappe continue.

La première étincelle est extrêmement fine et nette. Mais au fur et à mesure que les étincelles suivantes se déplacent le long des électrodes, le gaz qui les entoure prend l'aspect d'une flamme de couleur variable avec le mélange employé.

J'ai employé ensuite un transformateur débitant un ampère sous 6.000 volts. Pour éviter la mise en court-circuit par l'étincelle, l'emploi d'une self s'imposait sur le primaire.

Cette self permettait de profiter des 6.000 volts aux bornes du transformateur pour allumer l'étincelle, et faisait tomber la tension à ce qu'il fallait pour entretenir l'étincelle. Comme je l'ai déjà dit plus haut, par suite de la distance croissante des électrodes, et probablement aussi de la dispersion des ions dans les violents remous du gaz à quelque distance cette tension s'élève à une valeur plus haute que celle de la tension explosive au sommet de l'angle tronqué.

Comme il importait de connaître la dépense d'énergie et que les indications du voltmètre et de l'ampèremètre étaient illusoires, par suite du dévissage du courant, le produit de la tension par l'intensité ne représentant plus le nombre de watts réellement consommés, j'ai fait usage d'un wattmètre Carpentier inséré dans le circuit.

J'ai pu avoir ainsi à 5 0/0 près des mesures d'énergie.

J'ai pu faire avec ce montage un grand nombre d'essais mais l'emploi d'un transformateur donnant 6.000 volts qui n'étaient utilisés que pour l'allumage de l'étincelle alors que le voltage de régime ne dépasse pas 300 volts m'e parut peu économique. Aussi ai-je cherché un dispositif qui permit d'allumer l'étincelle afin d'utiliser seulement le voltage nécessaire au régime.

J'y suis arrivé par la superposition d'un courant à un potentiel élevé (12.000 volts) et à haute fréquence qui paraît constituer un excellent dispositif pour ce genre d'essais. Malgré toutes les recherches, il n'a pu être trouvé d'antériorités à ce sujet.

Il y avait à remplir deux conditions. D'abord que le courant d'allumage à haut voltage ne se décharge pas dans la ligne et les appareils à bas voltage, ce qui cause presque toujours des courts-circuits dangereux sur la ligne.

Et en second lieu que le circuit de haute fréquence ne livre pas un passage sans résistance ohmique au courant principal.

Le premier desideratum fut réalisé par l'emploi de deux selfs mises en circuit entre la ligne et l'arrivée de la haute tension sur chaque fil. Ces selfs de 180 de diamètres et comprenant chacune 100 spires de fil sur une seule couche ne donnèrent les résultats désirés que par l'introduction d'un cylindre de tôle mince ouvert sur une de ses génératrices suivant le dispositif indiqué par Hemsalech, dispositif qui a pour effet de supprimer totalement les oscillations rapides de la haute tension. Une capacité en dérivation en arrière des selfs complète le montage. Avec ce dispositif des étincelles de haute fréquence éclatant à 40 millimètres dans l'air en tête des selfs, on ne peut obtenir entre les fils de la ligne qu'une étincelle de 0 mm. 1.

L'interposition d'une faible capacité sur le secondaire du transformateur à haute fréquence, l'appareil étant monté en

Tesla, arrêtait le courant principal et on aurait pu l'accorder en résonance avec ce secondaire de manière à laisser passer librement la haute fréquence. Mais pour éviter de longs et pénibles tâtonnements et conserver un montage bipolaire, j'ai intercalé la capacité au milieu du secondaire en lui donnant une valeur relativement considérable. Dans ces conditions, le secondaire se comporte exactement comme si, non sectionné, il était mis à terre par sa spire médiane.

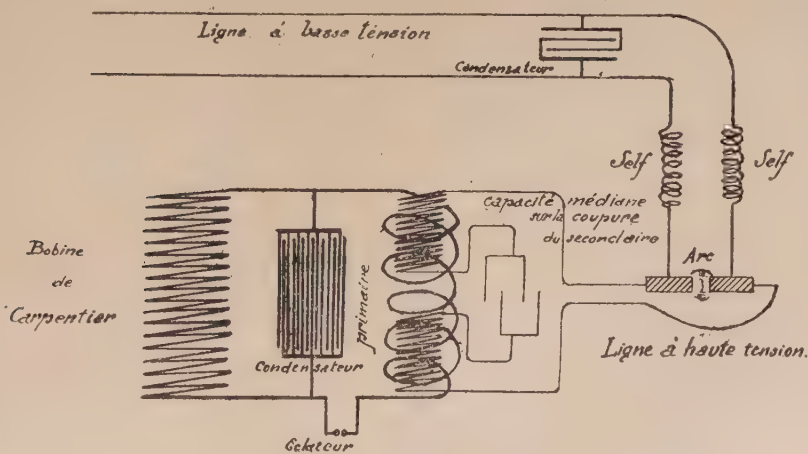


FIGURE 6

Le transformateur de haute fréquence était alimenté en continu par une bobine Carpentier à gros fil et un interrupteur rotatif à mercure de GaiFFE. Les interruptions étaient assez nombreuses pour allumer à un point ou à un autre de chaque phase, du courant alternatif.

A ce propos, je signalerai que 70 volts suffiraient sur la ligne pour maintenir un arc de un ou deux ampères, et qu'il y a intérêt à ne pas allumer sur le sommet des phases à 70 volts, mais au contraire à allumer en moyenne avant d'atteindre ce sommet sur un courant transformé à 500 volts environ. Dans ces conditions, l'arc est pratiquement continu (fig. 6).

Signalons pour terminer que c'est par raison de commodité, étant donné le matériel dont nous pouvions disposer, que nous n'avons pas alimenté la haute fréquence sur le secteur alter-

exactement au moment où le voltage du courant principal était nul.

L'appareil à réaction est essentiellement constitué par un tuyau de fer portant à sa partie supérieure un ajutage muni d'un pointeau de sortie et à sa partie inférieure, une bride et une contrebride.

Des orifices dans la contrebride laissent passer deux porte-électrodes de nickel et au centre, le tuyau d'arrivée des gaz. Ces deux porte-électrodes constitués par deux tiges de nickel sont isolés de la contrebride par des rondelles de mica.

Les deux porte-électrodes ont à leur extrémité une lumière et une vis pour porter l'électrode qui affecte la forme d'un triangle. La forme triangulaire donnée à l'électrode a pour but d'éviter les déformations qui se produisent toujours lorsque les électrodes sont seulement constituées par des fils de nickel de petit diamètre.

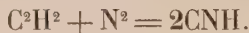
L'arrivée des gaz par le tube central est réglée de telle sorte que les gaz sortant de leur ajutage passent par la bissectrice de l'angle formée par les deux électrodes (fig. 7). Cet appareil résistant à la pression permet d'établir à l'intérieur une pression de 25 kilogrammes. Il permet aussi d'opérer sous une pression de quelques millimètres.

CHAPITRE III

ACTION DE L'AZOTE SUR LES HYDROCARBURES EXPÉRIENCES FAITES A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

En possession du matériel qui vient d'être décrit, j'ai repris mes expériences.

Berthelot réalisait la synthèse de l'acide cyanhydrique en soumettant un mélange d'acétylène et d'azote à l'action de l'étincelle fournie par une bobine de Ruhmkorff excitée par six éléments Daniell :



Berthelot s'exprime ainsi dans son mémoire (42) :

« La présence de l'acide cyanhydrique déjà formé arrête la
« réaction. Cette circonstance s'explique parce que le mélange
« d'acide cyanhydrique et d'hydrogène, traversé par une série
« d'étincelles, ne tarde pas à fournir de l'acétylène : réaction
« inverse de la précédente et qui ne peut pas davantage être
« poussée jusqu'au bout. En d'autres termes, entre l'hydrogène,
« l'azote, l'acétylène et l'acide cyanhydrique, il s'établit sous
« l'influence de l'étincelle, un certain équilibre variable avec les
« proportions, et qui détermine la formation de celui de ces
« quatre gaz qui manque dans le mélange, ou qui s'y trouve en
« proportion insuffisante ».

Il semblerait, d'après cet extrait, que la constante d'équilibre pourrait être facilement déterminée. A la vérité cette détermination est impossible parce que, notamment, on ne peut pas déterminer convenablement la température de l'étincelle. D'autre part la réaction, comme je l'ai dit chapitre premier, deuxième partie, ne donne pas seulement naissance à l'acide cyanhydrique, mais à de l'ammoniaque, et elle est des plus complexes ; enfin, ce qui rendrait tout à fait illusoire la détermina-

tion de cette constante, c'est que les produits de décomposition sont différents des produits mis en réaction.

MM. J. Briner et E. Durand (44) font remarquer que si l'on a tenté d'appliquer la thermodynamique à ces phénomènes, c'est sans doute à la suite de l'observation d'une sorte d'équilibre ; mais que cet équilibre est d'ordre purement cinétique et n'a rien de commun avec l'équilibre chimique au sens vrai du mot, et qu'il n'est pas permis, par conséquent, de lui appliquer les formules de la statique chimique ; en particulier la loi d'action des masses ne peut être utilisée ici puisque la température du système gazeux n'est pas uniforme.

Le point de vue auquel je me suis placé a été de rechercher les conditions dans lesquelles on obtient la plus grande quantité d'HCN, en faisant varier la vitesse des gaz, l'énergie électrique consommée pendant un temps donné restant constante.

Lorsque l'air passait seul dans l'arc, les gaz nitreux étaient recueillis dans une liqueur alcaline titrée, lorsque au contraire on faisait passer les mélanges d'azote et d'acétylène, les gaz passaient dans une liqueur alcaline où l'acide cyanhydrique s'absorbait et était ensuite dosé à l'état de cyanure. Dans cette première partie du travail je n'ai pas dosé l'ammoniaque.

Voici les résultats d'une série d'essais :

Vitesse du gaz à l'heure	Watts- heure consommés	Air		Mélange N ² + CH ⁴	
		NO ² NO ³ à l'heure	N fixé à l'heure par kgw.	CNH à l'heure	N fixé à l'heure et par kgw.
			gr.		
60 l.	40	13,98	3,62	8,37	4,34
120	40	14,50	3,76	12,50	6,48
180	40	16,92	4,40	20,05	10,63
250	40	17,75	4,61	21	10,90

Les résultats ci-dessus obtenus dès le début de mes recherches montraient tout l'intérêt qui s'attache à la fixation de l'azote

sous forme d'acide cyanhydrique puisqu'avec une même dépense d'énergie on fixe 2,79 fois plus d'azote que sous la forme nitreuse, les conditions électriques restant les mêmes et les gaz hydrocarbonés ayant servi devant rentrer d'une façon continue dans le travail.

Les résultats obtenus par la fixation de l'azote atmosphérique sous forme nitreuse sont du même ordre que les résultats obtenus par les savants qui ont étudié cette question ; ils sont naturellement inférieurs à ceux qu'on obtiendrait industriellement.

Voici les chiffres donnés :

Lord Rayleigh	11 gr.	az. fixé par kwh.
Mac Dougall et Howless. .	14 gr. 10	—
F. de Lepel.	2 gr. 06	—
Kowalski et Mosouski . . .	12 gr.	—
Muthmann et Hofer	2 gr. 40	—
C. Scheurer	9 gr. 18	—

Le chiffre de Birkeland et Eyde 22 gr. 65 n'est plus un résultat de laboratoire pouvant être comparé avec les résultats précédents.

Avant de poursuivre l'exposé de ces recherches sur l'action de l'azote sur les gaz, je donnerai brièvement les données thermochimiques des réactions qui se produisent dans l'arc :

$2\text{CO} + 3\text{H}^2 + \text{N}^2$	$= 2\text{CNH} + 2\text{H}^2\text{O}$	— 3 cal. 2
$\text{C} + 2\text{H}^2$	$= \text{CH}^4$	— 22 cal. 4
$2\text{C} + 2\text{H}^2$	$= \text{C}^2\text{H}^4$	+ 11 cal. 8
$2\text{C} + \text{H}^2$	$= \text{C}^2\text{H}^2$	— 54 cal. 3
$\text{CH}^4 + \text{CO}$	$= \text{C}^2\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$	— 48 cal. 1
$3\text{CH}^4 + \text{N}^2$	$= 2\text{CHN} + 3\text{H}^2$	— 105 cal. 4
$\text{CH}^4 + \text{N}^2$	$= \text{CN} + \text{NH}^4$	— 20 cal.
$\text{C}^2\text{H}^4 + \text{N}^2$	$= 2\text{CNH} + \text{H}^2$	— 49 cal. 7
$\text{C}^2\text{H}^4 + \text{N}^2$	$= \text{CNNH}^4 + \text{C}$	+ 13 cal. 5
$\text{C}^2\text{H}^2 + \text{N}^2$	$= 2\text{CNH}$	— 2 cal. 9
$2\text{C}^2\text{H}^2 + \text{N}^2$	$= \text{CNNH}^4 + 3\text{C}$	+ 118 cal. 4
$\text{C}^6\text{H}^6 + 3\text{N}^2$	$= 6\text{CNH}$	— 168 cal. 7
$\text{C}^6\text{H}^6 + \text{N}^2$	$= 2\text{CNH} + 4\text{C} + 2\text{H}^2$	— 48 cal. 4
$\text{C}^6\text{H}^6 + \text{N}^2$	$= \text{CNNH}^4 + 5\text{C} + \text{H}^2$	+ 16 cal. 8

Je ferai remarquer tout de suite combien, malgré les rendements obtenus, nous sommes loin de la théorie ; l'équivalent calorifique du KW étant 865 calories on aurait pour la réaction $C^2H^2 + N^2 = 2CNH$ $\frac{865}{4,45} = 596$ molécules, 8 k. 34 d'N fixé.

Or, les chiffres au début du travail sont 12 gr. 8, le rendement thermique serait donc :

$$\frac{0 \text{ k. } 01285}{8,34} = 1,5.10^{-3}$$

1. Action de l'azote sur le méthane (pression atmosphérique).

Lorsque dans l'appareil (fig 5) décrit au chapitre précédent, on fait passer un courant gazeux, constitué par volumes égaux de méthane et d'azote, et qu'on fait jaillir l'étincelle, on constate immédiatement la formation d'acide cyanhydrique et un abondant dépôt de charbon vient au bout de quelques minutes créer un court-circuit.

Voici quelques résultats d'expériences dont la durée n'a pu excéder cinq minutes en raison du dépôt de charbon.

Composition du mélange gazeux	Volume de gaz employé dans l'expé- rience	Durée de l'expé- rience	Watts consom- més	CNIH formé dans la durée de l'ex- périence	N ² fixé par kgw. heure
1 vol. CH ⁴	12	5'	400	gr.	3,01
1 vol. N ²				0,0484	
—	15	5'	400	0,0540	3,36
—	20	5'	400	0,0642	4,00
—	30	5'	400	0,0843	5,25
—	40	5'	400	0,1000	6,22
—	50	5'	400	0,1235	7,68
—	60	5'	400	0,1340	8,34

L'acide cyanhydrique était absorbé dans une lessive de soude et on dosait le cyanure de sodium formé.

Comme on le voit, la vitesse des gaz joue un rôle considérable. La formation d'acide cyanhydrique paraît proportionnelle à cette vitesse.

Une série d'expériences fut faite en diluant le mélange gazeux de méthane et d'azote par l'hydrogène :

Composition du mélange gazeux	Volume de gaz employé	Durée de l'expé- rience	Watts consom- més	CNH formé dans l'expé- rience	N ² fixé au kgwH.
I { 1 vol. CH ⁴ . . . 1 vol. N ² . . . 1 vol. H ² . . .	12	5'	100	0,0588	3,65
II { 1 vol. CH ⁴ . . . 1 vol. N ² . . . 1 vol. H ² . . .	12	5'	100	0,0516	3,20
III { 1 vol. CH ⁴ . . . 1 vol. N ² . . . 3 vol. H ² . . .	12	5'	100	0,0435	2,70
IV { 1 vol. CH ⁴ . . . 1 vol. N ² . . . 4 vol. H ² . . .	12	5'	100	0,0266	1,65

On a constaté la formation de quantités appréciables d'ammoniaque, mais qui n'ont pas été dosées.

L'hydrogène a donc une action défavorable très marquée sur la réaction. Le mélange I donnait un léger dépôt de charbon, les mélanges II, III, IV, n'ont plus cet inconvénient.

Une nouvelle série d'expériences fut faite en diluant CH⁴ dans l'azote et donnèrent les résultats suivants :

Composition du mélange gazeux	Volume du gaz employé	Pres- sion en m/m	Durée de l'expér.	Watts consom- més	CNI formé dans l'expér.	N ² fixé au KWH	Obser- vations
1 { 1 vol. CH ⁴ 2 vol. N ²	12 lit.	765 m/m	5'	100	0,062	gr. 3,85	léger dépôt de char- bon.
2 { 1 vol. CH ⁴ 3 vol. N ²	12 »	765 »	5'	100	0,058	3,60	pas de char- bon.
3 { 1 vol. CH ⁴ 4 vol. N ²	12 »	765 »	5'	100	0,052	3,23	—
4 { 1 vol. CH ⁴ 5 vol. N ²	12 »	765 »	5'	100	0,044	2,73	

La dilution du méthane avec deux volumes et trois volumes d'azote ne diminue pas la quantité d'N² fixé mais l'influence défavorable de la dilution se marque très nettement pour un volume de méthane et quatre volumes d'azote, et bien davantage encore pour une dilution avec cinq volumes d'azote.

En fait, la dilution par l'azote est moins défavorable que la dilution par l'hydrogène. La seule explication que je puisse donner est que l'étincelle, malgré le mélange intime des gaz, paraît trouver un transport plus facile par les ions d'un des gaz.

Les mesures suivantes donnent un certain poids à cette hypothèse :

Ecartement des électrodes, 1 millimètre ;

Vitesse des gaz, 21.40 à la minute ;

Potentiel de passage dans CH⁴ = 180 volts ;

— — — N² = 360 volts ;

— — — H² = 120 volts ;

Potentiel dans volumes { CH⁴
égaux { N² = 240 volts.

II. — Action de l'azote sur l'éthylène (pression atmosphérique).

Composition du mélange	Volume de gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en millimètres	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N ² fixé au kgh.	Observations
1 vol. C ² H ² . . .	12	5'	765	100	0,064 gr.	4,00	dépôt de charbon très grand
1 vol. N ² . . .							
—							
—							
—							
—							
—							
—	15	5'	767	100	0,084	5,25	dépôt de charbon très grand
—	20	5'	772	100	0,123	7,70	
—	30	5'	777	100	0,160	10,00	
—	40	5'	782	100	0,194	12,00	
—	50	5'	785	100	0,225	14,00	
—	60	5'	790	100	0,252	15,70	

On a observé une formation très nette d'ammoniaque.

Composition du mélange gazeux	Volume de gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en millimètres	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N ² fixé au kwh.	Observations
I { 1 vol. C ² H ² . 1 vol. N ² . 1 vol. H ² .	12 l.	5'	767	100	0,058 gr.	3,60	formation de charbon
II { 1 vol. C ² H ² . 1 vol. N ² . 2 vol. H ² .	12	5	767	100	0,049	3,03	formation de charbon
III { 1 vol. C ² H ² . 1 vol. N ² . 3 vol. H ² .	12	5	767	100	0,038	2,36	pas de charbon
I. { 1 vol. C ² H ² . 1 vol. N ² . 4 vol. H ² .	12	5	767	100	0,030	1,87	pas de charbon

L'éthylène donne au point de vue de la fixation de l'azote des chiffres très supérieurs au méthane.

On a alors dilué le mélange d'éthylène et d'azote dans l'hydrogène et on a obtenu les résultats suivants :

La dilution par l'hydrogène est donc nettement défavorable.

On a étudié alors la dilution dans l'azote :

Composition du mélange gazeux	Volume de gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en millimètres	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N ² fixé au kwh.	Observations
					gr.		
I { 1 vol. C ² H ⁴ . 2 vol. N ² .	12 l.	5'	766	400	0,054	3,98	dépôt de charbon
II { 1 vol. C ² H ⁴ . 2 vol. N ² .	12	5	766	400	0,036	3,48	id.
III { 1 vol. C ² H ⁴ . 4 vol. N ² .	12	5	766	400	0,043	2,67	pas de dépôt de charbon
IV { 1 vol. C ² H ⁴ . 4 vol. N ² .	12	5	766	400	0,033	2,48	id.

Ecartement des électrodes, 1 millimètre ;

Vitesse des gaz à la minute, 2 l. 40.

Potentiel de passage dans C²H⁴ = 180 volts ;

— dans le mé- } C²H⁴ = 190 volts ;
lange à volumes égaux } N²

Potentiel de passage dans H² = 120 volts.

III. — Action de l'azote sur l'acétylène à la pression atmosphérique. — Les expériences faites sur cet hydrocarbure ont donné les résultats suivants :

Composition du mélange gazeux	Volume du gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en millimètres	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N ² fixé au kwh.	Observations
4 vol. C ² H ²	12 l.	5'	765	100	gr. 0,096	5,97	dépôt de charbon
4 vol. N ²							
—	15	5	770	100	0,108	6,72	
—	20	5	775	100	0,128	7,98	
—	30	5	780	100	0,186	11,57	
—	40	5	785	100	0,235	14,60	
—	50	5	788	100	0,277	17,20	
—	60	5	790	100	0,320	19,90	

Dans toutes ces expériences comme pour celles effectuées avec le méthane et l'éthylène, on a observé la formation d'ammoniaque. L'acétylène se montre l'hydrocarbure de choix au point de vue de la fixation de l'azote. J'ai étudié l'influence de l'hydrogène. Les résultats suivants ont été obtenus :

Influence de l'hydrogène.

Composition du mélange gazeux	Volume du gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en millimètres	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N fixé au kwh.	Observations
I { 4 vol. C ² H ² . . . 4 vol. N ² . . . 4 vol. H ² . . .	12 l.	5'	780	100	gr. 0,093	5,78	dépôt de charbon
II { 4 vol. C ² H ² . . . 4 vol. N ² . . . 2 vol. H ² . . .	»	5	780	100	0,074	4,60	»
III { 4 vol. C ² H ² . . . 4 vol. N ² . . . 3 vol. H ² . . .	»	5	780	100	0,056	3,40	pas de dépôt de charbon
IV { 4 vol. C ² H ² . . . 4 vol. N ² . . . 4 vol. H ² . . .	»	5	780	100	0,034	2,11	»

Influence de l'azote.

Composition du mélange gazeux	Volume du gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en millimètres	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N fixé au kwh.	Observations
I { 1 vol. C ² H ² 2 vol. N ²	12 l.	5'	780	400	gr. 0,096	5,97	dépôt de charbon
II { 1 vol. C ² H ² 3 vol. N ²	12	5	780	400	0,078	4,85	»
III { 1 vol. C ² H ² 4 vol. N ²	12	5	780	400	0,084	5,22	»
IV { 1 vol. C ² H ² 5 vol. N ²	12	5	780	400	0,051	3,17	pas de dépôt de charbon

Ecartement des électrodes, 1 millimètre.

Vitesse des gaz, 2 lit. 40 à la minute.

Potentiel de passage dans C²H², 120.

» dans vol. égaux C²H²/N², 180.

La dilution du mélange acétylène-azote par l'hydrogène ou l'azote a donc une action très nettement défavorable.

Je me suis étendu longuement sur ces différentes expériences parce qu'elles donnent des indications très nettes sur la marche de la fixation. J'ai fait des expériences sur la vitesse des gaz dilués et j'ai été tout de suite à la vitesse maxima que je pouvais atteindre, c'est-à-dire à raison de 60 litres en 5'. Le tableau suivant donne les résultats :

Composition du mélange gazeux	Volume du gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en millimètres	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N fixé au kwh.	Observations
I { 1 vol. CH ⁴ 1 vol. N ² 2 vol. H ²	60 l.	5'	780	400	gr. 0,068	4,23	pas de dépôt de charbon
II { 1 vol. CH ⁴ 3 vol. N ²	60	»	»	»	0,092	5,72	»
III { 1 vol. C ² H ⁴ 1 vol. N ² 2 vol. H ²	60	»	»	»	0,120	7,46	»
IV { 1 vol. C ² H ⁴ 3 vol. N ²	60	»	»	»	0,142	8,83	»
V { 1 vol. C ² N ² 1 vol. N ² 2 vol. H ²	60	»	»	»	0,142	8,83	»
VI { 1 vol. C ² H ² 3 vol. N ²	60	»	»	»	0,160	9,95	»

Si l'on compare ces chiffres avec ceux obtenus dans les mélanges à volumes égaux, des différents hydrocarbures et d'azote, on constate que le mélange :

1 vol. CH⁴ { à la vitesse de 60 litres en 5' donne presque les mêmes
1 vol. H² { résultats que le mélange à volumes égaux de CH⁴ et N² pas-
2 vol. H² { sant à la vitesse de 20 litres.

1 vol. CH⁴ { donne à la vitesse de 60 litres en 5' presque le même résul-
3 vol. N² { tat que le mélange à volumes égaux de CH⁴ et N² passant à
la vitesse de 50 litres.

1 vol. C²H⁴ { donne à la vitesse de 60 litres en 5' sensiblement le même
1 vol. N² { résultat que le mélange à volumes égaux de C²H⁴ et N² pas-
2 vol. H² { sant à la vitesse de 20 litres.

1 vol. C²H⁴ { donne à la vitesse de 60 litres en 5' sensiblement le même
3 vol. N² { résultat que le mélange à volumes égaux de C²H⁴ passant à
la vitesse de 27 litres.

1 vol. C²H² { donne à la vitesse de 60 litres en 5' sensiblement le même
1 vol. N² { résultat que le mélange à volumes égaux de C²H² et N² pas-
2 vol. H² { sant à la vitesse de 22 litres.

1 vol. C^2H^2	{	donne à la vitesse de 60 litres en 5' sensiblement le même résultat que le mélange à volumes égaux de C^2H^2 passant à la vitesse de 28 litres.
3 vol. N^2		

Il est donc probable qu'en augmentant les vitesses de passage et en employant le mélange d'un volume d'hydrocarbure pour 3 volumes d'azote, mélange qui ne donne plus lieu à un dépôt de charbon, on tendrait vers les résultats obtenus avec les mélanges égaux d'azote et d'hydrocarbure.

Les résultats seraient cependant inférieurs, quant à la consommation en watts, parce que la rapidité du courant gazeux a comme effet d'élever notablement le potentiel de passage, il s'ensuivrait une consommation d'énergie électrique supplémentaire qui aurait comme effet d'abaisser les rendements.

Dans ces expériences, pour maintenir constante la dépense d'énergie, j'étais obligé de rapprocher les électrodes au fur et à mesure que j'augmentais le courant gazeux, de telle sorte qu'avec un débit de 60 litres en 5 minutes l'écartement des électrodes n'était plus que de $2/10$ de millimètre à la naissance des étincelles. C'est une condition de marche nettement défavorable, car le moindre dépôt de charbon suffit pour créer un court-circuit.

Le fait primordial qui découle de ces expériences est qu'avec le mélange d'acétylène et d'azote on obtient dans des expériences de laboratoire une fixation d'azote aussi importante que celle obtenue dans les puissantes installations industrielles qui fixent l'azote à partir de l'air sous forme d'oxyde d'azote. Ce résultat était donc tout à fait encourageant.

Chaque expérience relatée a exigé une très longue mise au point et a été répétée au moins 4 fois. Les chiffres donnés comportent une limite d'erreur maximum de 5 0/0.

CHAPITRE IV

CARBURATION DE L'AZOTE PAR CARBURANTS LIQUIDES

(Pression atmosphérique)

J'ai essayé la carburation de l'azote par quelques carburants liquides.

Le carburateur dont je me suis servi est constitué par un tuyau en fer fermé à l'une de ses extrémités ; une circulation d'eau chaude réglée par un thermosiphon maintient le carburant à la température du laboratoire. Le couvercle supérieur à bride laisse passer deux tuyaux dont l'un servant d'arrivée à l'azote plonge à moitié dans le réservoir, et l'autre servant de sortie est au niveau de la bride (fig. 8).

J'ai employé comme carburant :

L'éther de pétrole 80°-120°.

Les carbures légers de pétrole 120°-160°.

La benzine (C^6H^6).

L'alcool méthylique.

L'alcool éthylique.

L'alcool amylique.

L'éther ordinaire.

Voici le résultat de ces essais :

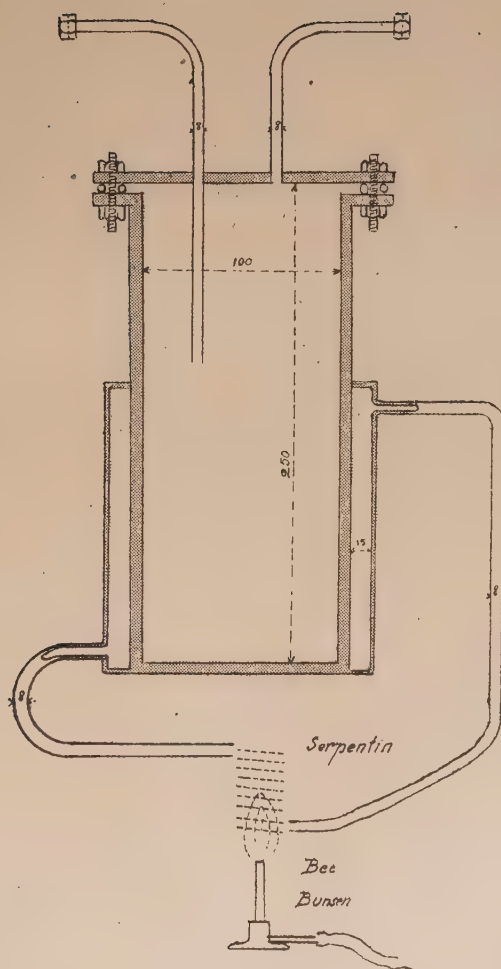


FIGURE 8

Carburant	Volume d'azote carburé	Durée de l'expérience	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	N ² fixé au kwh.	Observations
				gr.		
Ether de pétrole	45 l.	5'	100	0,058	3,60	pas de dépôt de charbon
Carburés légers	45	5	100	0,026	1,65	" dépôt
Benzine cristall.	45	5	100	0,085	5,28	de charbon pas de dépôt
Alcool méthylique	45	5	100	0,042	0,74	de charbon
Alcool éthylique	45	5	100	0,030	1,86	»
Alcool amylique	45	5	100	0,035	2,17	»
Ether ordinaire.	45	5	100	0,063	3,92	dépôt de charbon

Il ressort de ces expériences que la quantité d'azote fixé croît avec la teneur en carbone du carburant.

Les chiffres donnés par le benzène cristallisable laissent supposer qu'en répétant avec cet hydrocarbure les expériences faites avec les hydrocarbures gazeux on obtiendrait des résultats intéressants.

Les expériences sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Volume d'azote carburé par le benzène	Durée de l'expérience	Watts consommés	Pression en millimètres	CNH formé dans l'expérience	N ² fixé par kwh.	Observations
				gr.		
15	5'	100	763	0,085	3,29	dépôt de charbon
20	5	100	768	0,101	6,29	»
30	5	100	774	0,133	8,29	»
40	5	100	779	0,169	10,50	»
50	5	100	785	0,204	12,70	»
60	5	100	790	0,230	14,30	»

Une série d'expériences fut alors faite en employant le gaz pauvre contenant :

CO	96
N ²	64
H ²	10

carburé en outre par le benzène.

L'appareil à étincelle employé fut celui de la figure 7 et la consommation d'énergie portée à 300 watts. La dépense de gaz carburé fut comme dans les expériences précédentes de 60 litres en 3 minutes et la pression à l'intérieur de l'appareil de 775 millimètres.

La quantité d'acide cyanhydrique formée fut de :

1 ^{re} expérience :	0,895,	soit 18,56 N ² fixé au kwh.
2 ^e —	0,898,	— 18,62 — —
3 ^e —	0,897,	— 18,60 — —

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par l'acétylène.

Il importait de faire des expériences d'une certaine durée en utilisant les gaz qui étaient déjà passés dans l'étincelle. J'ai assuré cette réutilisation par l'emploi d'un gazomètre et d'une pompe de Gaede pour la circulation.

La durée de chaque expérience fut d'une heure, non compris un arrêt de 10 minutes au milieu de l'expérience pour nettoyer les électrodes. On nota la consommation de benzène.

La consommation d'énergie fut de 300 watts.

La vitesse des gaz fut de 12 litres à la minute, le gazomètre ayant été rempli au préalable de 72 litres de gaz pauvre, les gaz repassèrent donc 10 fois dans le circuit dans une seule expérience, soit 30 fois dans les trois expériences qui furent faites.

Les résultats obtenus furent les suivants :

Acide cyanhydrique			
1 ^{re} expérience . . .	10 gr. 50	soit 19,80 fixé au kwg.	
2 ^e — . . .	10 gr. 70	— 20,20 —	
3 ^e — . . .	11 gr. 09	— 20,90 —	

Après ces trois heures d'expérience, le volume initial avait diminué de 12 litres. Il restait donc 60 litres de gaz saturés de benzène.

La consommation totale de benzène avait été de 52 grammes, mais on en a retrouvé 23 grammes dans les gaz ayant servi à l'expérience. La consommation serait donc de 29 grammes, alors que la théorie serait de 15,50 pour le poids d'acide cyanhydrique formé, 32 gr. 37.

Le benzène manquant se retrouve sous la forme d'acétylène et d'éthylène ainsi que je l'expliquerai plus loin.

CHAPITRE V

ESSAIS EFFECTUÉS SOUS PRESSION

Comme en raison de la formation d'ammoniaque les différentes réactions envisagées doivent se faire avec contraction de volume, il était intéressant d'opérer sous pression. A cet effet, les bombes contenant l'azote sous pression de 150 kilogrammes étaient réunies au carburateur par l'intermédiaire d'un mano-détendeur, et le carburateur à l'appareil à étincelles (fig. 7). Sur l'ajutage de sortie des gaz était fixé un autre mano-détendeur permettant d'évacuer les gaz à la pression atmosphérique ; un compteur ajouté à l'appareil permettait de régler la vitesse des gaz à la pression atmosphérique à raison de 60 litres en 3'.

Lorsqu'on opérait avec le mélange d'azote et d'hydrocarbures, ceux-ci étaient séparément comprimés. Il était alors facile de préparer un mélange en proportions parfaitement définies. Le carburateur était supprimé et la bombe contenant le mélange gazeux munie de son mano-détendeur était directement reliée à l'appareil à étincelles. Il était possible d'étudier l'influence de la pression jusqu'à 25 atmosphères, mais devant les résultats médiocres obtenus je n'ai pas poussé plus loin que 10.

Les essais furent faits avec l'éthylène et l'azote, l'acétylène et l'azote, l'azote carburé par le benzène.

Comme dans les expériences précédentes, il a fallu régler chaque fois la distance des électrodes qui se trouvaient sous 10 atmosphères à une distance de $\frac{1}{10}$ de millimètre à la naissance des étincelles.

Les gaz ayant réagi passaient d'abord dans un laveur à soude,

puis dans un laveur à acide sulfurique, des ralentisseurs de gaz étaient interposés entre les deux laveurs, et des essais faits à blanc ont montré qu'il n'y avait pas à craindre l'entraînement de soude dans l'acide sulfurique. On a donc pu doser ainsi l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque formés.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau suivant :

Composition du volume gazeux	Volume du gaz employé	Durée de l'expérience	Pression en atmosphères	Watts consommés	CNH formé dans l'expérience	NH ³ formé dans l'expérience	N ² formé au kwh.	Observations
					gr.	gr.		
I { 4 vol. C ² H ⁴ . 3 vol. N ² .	60 l.	5'	5	300	0,094	0,006	2,07	
II { 4 vol. C ² H ⁴ . 3 vol. N ² .	60	5	10	300	0,064	0,010	4,65	
résultats obtenus à la pression atmosphérique 3 gr. 50								
III { 4 vol. C ² H ² . 3 vol. N ² .	60	5	5	300	0,140	0,007	3,43	
IV { 4 vol. C ² H ² . 3 vol. N ² .	60	5	10	300	0,074	0,014	4,83	
résultats obtenus à la pression atmosphérique 5 gr. 82								
N ² carburé par le benzène.	60	5	5	300	0,180	0,006	3,92	
N ² carburé par la benzine.	60	5	10	300	0,074	0,014	4,83	
résultats obtenus à la pression atmosphérique 19 gr. 30								

Ainsi donc la pression joue un rôle très défavorable sur la fixation de N² à l'état de CNH mais agit favorablement sur la formation de NH³.

Il est vraisemblable qu'il existe deux raisons du rôle défavorable de la pression dans les expériences avec l'azote carburé par le benzène.

La première vient de la pression elle-même ; la deuxième est que, quelle que soit la pression de l'azote dans le carburateur, la tension de vapeur du benzène reste réglée par la seule température, et il en résulte que le gaz ramené à la pression atmosphérique sera d'autant moins carburé que la pression dans le carburateur aura été plus élevée.

A côté des explications données par J. Briner et E. L. Durand (44) en présence de résultats du même ordre, il semble en outre qu'on puisse trouver d'autres raisons des mauvais résultats donnés par l'étincelle sous pression. D'abord la résistance électrique des gaz conduit à employer des voltages plus élevés, d'où il résulte une consommation d'énergie supplémentaire. Puis le fait que sous pression les étincelles deviennent de plus en plus grêles a pour effet de diminuer le volume de gaz passant utilement dans l'étincelle.

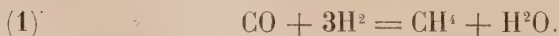
CHAPITRE VI

PRÉPARATION DES HYDROCARBURES

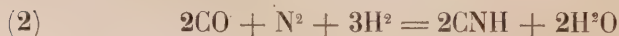
Avant de relater les expériences faites sous pression réduite, j'indiquerai les modes de préparation des hydrocarbures acétylène et éthylène-méthane.

On a pu se rendre compte de l'importance de cette question par l'examen du prix de revient que j'ai donné précédemment.

Les bons résultats obtenus avec le gaz pauvre viennent selon moi d'une réaction parallèle



Il est difficile d'être affirmatif à ce sujet car on ne peut que constater la disparition progressive de CO, mais il pourrait bien aussi disparaître selon la réaction



Cette réaction (2) d'ailleurs se produit dans l'étincelle comme j'ai pu m'en assurer, mais donne un très faible rendement. Au contraire la réaction (1) paraît se produire de préférence et dans le cas où les gaz sont réutilisés constamment on finit par se retrouver dans les conditions du mélange méthane azote.

Comme on l'a vu les rendements croissent avec la condensation en carbone de l'hydrocarbure employé, on a donc intérêt à employer à défaut de benzène l'éthylène ou l'acétylène.

Préparation de l'éthylène. — L'article documenté de G. F. Jaubert, dans le deuxième supplément du Dictionnaire de Wurtz (page 559) donne sur la préparation du gaz d'huile de nombreuses indications. Cette préparation consiste à faire passer des huiles de schiste ou de Boghead dans des tuyauteries de fonte portées à 850°. Il se forme des quantités notables de charbon et la composition moyenne des gaz est la suivante :

Carbures forméniques	44
— éthyléniques	25
— oxyde de carbone	3
— acide carbonique	4
— hydrogène	14

L'oxyde de carbone et l'acide carbonique proviennent de rentrées d'air dans les appareils portés au rouge et contenant des matières charbonneuses.

J'ai cherché à abaisser la température de réaction de façon à diminuer la décomposition profonde indiquée par de l'hydrogène et après un grand nombre d'essais, j'ai trouvé qu'en présence de boulettes de kaolin cuites à 580° la réaction se produisait presque sans dépôt de charbon.

L'opération se passe dans un tube de fer rempli de boulettes de kaolin ; ce tube est chauffé par une grille à analyse, la longueur du tube est de 50 millimètres. Un distributeur à gouttes permet de régler l'introduction de l'huile de pétrole. Les gaz à leur sortie sont énergiquement refroidis. Il se sépare d'abord des essences légères distillant entre 30° et 125°. Ces produits peuvent être remis en œuvre ou servir à d'autres emplois. Les gaz sont ensuite lavés dans un ballon contenant des tournures de fer et une solution de soude caustique.

La composition des gaz obtenus est la suivante :

Carbures forméniques	54
Carbures éthyléniques	42
Hydrogène	4
	100

La séparation des carbures éthyléniques se fait par conden-

sation sous pression et par refroidissement. Elle ne présente aucune difficulté.

Le gaz employé sans séparation de ses constituants s'est montré tout à fait utilisable à la préparation de l'acide cyanhydrique. Il a donné, à la pression atmosphérique, des résultats de l'ordre de ceux de l'éthylène.

Il ne semble pas que le prix de revient du gaz soit supérieur à celui du benzène.

Préparation de l'acétylène. — On sait depuis longtemps que le cracking des huiles de pétrole, donne naissance à de petites quantités d'acétylène. Mais comme l'acétylène est décomposé vers 200° le cracking devra être réalisé à très basse température ou dans des conditions telles que les gaz formés soient immédiatement refroidis.

Destrem (*C. R.*, 99, 138) en faisant passer l'étincelle d'induction au sein de carbures aromatiques a obtenu des gaz contenant une forte proportion d'acétylène (45).

M. le Professeur Grignard m'a donné quelques renseignements sur les essais actuellement en cours au Mellon Institute de Pittsburg E. U.

On fait éclater un arc au sein de l'huile de pétrole. Cet arc sous un potentiel de 10.000 volts produit la décomposition de l'huile de pétrole et les gaz qui se dégagent sont constitués par de l'hydrogène et de l'éthylène contenant en outre 25 0/0 d'acétylène.

J'ai repris l'étude de cette réaction dans l'appareil (fig. 9), constitué par un tuyau de fer terminé à l'une de ses extrémités par un tuyau de dégagement des gaz et un entonnoir permettant l'introduction de l'huile, l'autre extrémité portant un fond plat.

Au tiers de la hauteur et symétriquement au travers d'isolants en fibre passent les électrodes. Un tube de niveau complète l'appareil.

J'ai employé pour amorcer l'arc, l'allumage à haute fréquence. L'arc fonctionne ensuite sous une différence de potentiel de 220 volts, c'est-à-dire dans des conditions électriques faciles à réaliser, alors que les 10.000 volts employés au

Mellon Institute présenteraient industriellement de graves inconvénients,

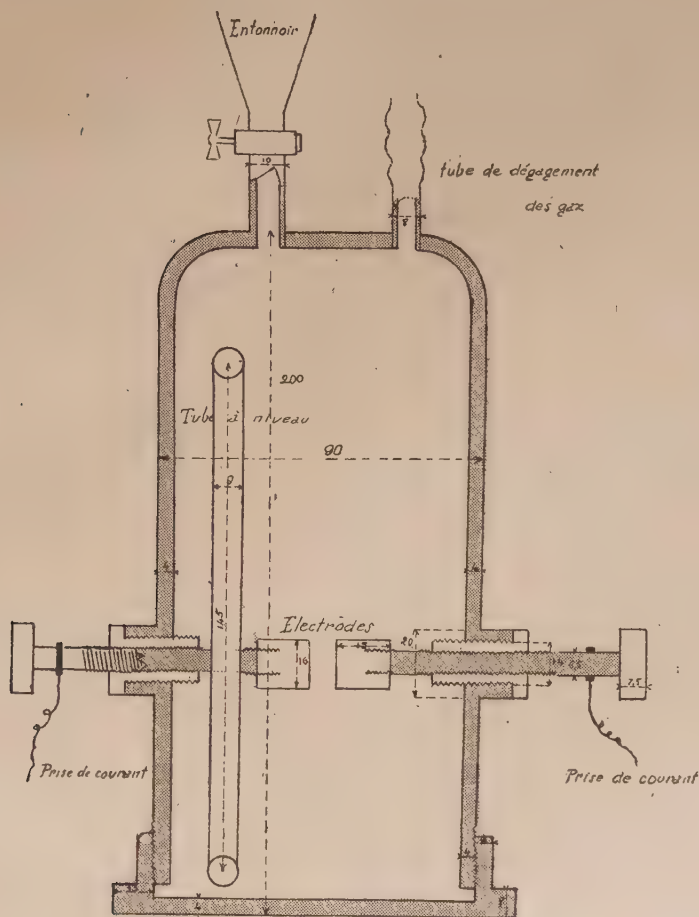
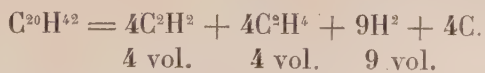


FIGURE 9

Les hydrocarbures à employer doivent se rapprocher de la formule $C^{20}H^{42}$. La décomposition de ces carbures se représente alors par l'équation suivante :



Les pourcentages en volume sont :

$$\text{C}^2\text{H}^2 = 23,5 \text{ 0/0}$$

$$\text{C}^2\text{H}^4 = 23,5$$

$$\text{H}^2 = 53$$

Les analyses correspondent sensiblement à ces teneurs. L'huile employée provient de la maison Desmarais et est dénommée Gaz Oil.

Inutile d'insister sur la séparation de ces trois gaz, industriellement facile à réaliser.

Il est remarquable que dans cette réaction le charbon pulvérisé finement ne s'attache pas aux électrodes. Cette observation m'a été très utile. Elle m'a permis de me débarrasser du charbon si gênant dans la préparation de l'acide cyanhydrique.

Le charbon déposé dans cette réaction est particulièrement apte à servir de pigment à la fabrication du noir d'imprimerie, et sa valeur au kilogramme n'est pas inférieure à six francs.

CHAPITRE VII

FIXATION DE L'AZOTE SOUS PRESSION RÉDUITE

L'outillage employé dans ces essais a coûté beaucoup d'efforts et de temps à établir.

J'ai fait allusion dans le chapitre précédent à la propriété qu'à l'huile de pétrole d'empêcher les dépôts de charbon sur les électrodes. La partie inférieure de notre four à étincelles fut rempli d'huile à hauteur du tube d'arrivée des gaz. Une pompe aspirait l'huile et la refoulait dans l'axe des électrodes. Ainsi tout dépôt de charbon sur les électrodes était évité.

Les gaz étaient aspirés par une pompe Bianchi transformée pour permettre le refoulement des gaz au travers des laveurs. Cette pompe étant assez puissante pour maintenir dans le four à étincelles sous une pression de 250 millimètres de mercure les gaz arrivant à la pression atmosphérique à l'orifice de l'ajutage du four.

L'emploi d'une pression réduite a permis d'écarter beaucoup les électrodes, 2 millimètres à 2 mm. 5.

Il a été fait de nombreux essais d'absorption de l'acide cyanhydrique. J'ai utilisé une colonne à plateau dans laquelle les gaz circulaient en sens inverse d'une liqueur de soude. La circulation de la soude était assurée par une pompe rotative. J'ai ainsi obtenu de très bons résultats.

Mais le prix de la soude entre dans la fabrication du cyanure pour une telle part qu'il a été essayé d'absorber l'acide cyanhydrique par la chaux éteinte. L'appareil qui a servi est un petit modèle de l'appareil Hasenclever employé dans la préparation du chlorure de chaux.

L'absorption de l'acide cyanhydrique se fait très bien par l'hydrate de calcium contenant 10 0/0 d'eau.

Pour préparer ensuite le cyanure de sodium, il suffit de traiter la chaux cyanurée par une solution de carbonate de soude de titre connu.

Nous verrons plus loin combien ce procédé abaisse le prix de revient du cyanure.

Il fut fait un grand nombre d'essais avec de l'azote carburé par le benzène, avec du gaz pauvre carburé par le benzène, avec des mélanges à volumes égaux d'azote et d'hydrocarbures, et enfin avec des mélanges à volumes égaux de gaz pauvre et d'hydrocarbures.

Des expériences comparatives ont été faites avec des électrodes de différents métaux.

J'ai employé à cette fin du fer, de l'aluminium, du cuivre et du nickel. Le nickel s'use le moins. Au point de vue chimique tous les métaux ci-dessus énoncés se comportent de la même façon.

La circulation d'huile a pour effet de refroidir les électrodes ; il y aurait avantage à refroidir l'huile elle-même.

Les résultats des essais sont consignés dans les tableaux suivants :

Composition du mélange gazeux	Volume de gaz employé	Durée de l'expér.	Press. en m/m	Watts consommés	CNH fixé	N fixé au kwh.	Observations
Azote carburé par le benzène . . .	120	10'	250	300	2,32	24 gr.	»
4 vol. C ² H ²	120	10'	250	300	2,53	26,2	»
1 vol. N ²							
4 vol. C ² H ⁴	120	10'	250	300	2,00	20,7	»
1 vol. N ²							
Gaz pauvre carburé par le benzène	120	10'	250	300	2,53	26,2	»
4 vol. gaz pauvre.	120	10'	250	300	2,73	26,3	»
1 vol. C ² H ²							
4 vol. gaz pauvre.	120	10'	250	300	2,14	22,2	»
1 vol. C ² H ⁴							

Les expériences de durée qui vont suivre ont été réalisées comme les expériences précédentes de durée par l'introduction dans le circuit des gaz d'un gazomètre et d'une pompe de Gaede assurant la circulation (pages 66 et 67).

Dans ces expériences l'appareil était arrêté tous les quarts d'heure pour laisser refroidir les électrodes.

Composition du mélange gazeux	Volume de gaz employé dans le circuit	Durée de l'expér.	Press. en mm/m	Watts con- sommés	CNH fixé	N fixé au kwh.	Obser- vations
Azote carburé par le benzène . . .	90 l.	1 heure	250	300	13,85	23,9	»
1 vol. N ²	90	»	»	»	13,50	26,80	»
1 vol. C ² H ²							
Azote pauvre car- buré par le ben- zène	90	»	»	»	15,40	26,6	»
1 vol. gaz pauvre, 1 vol. C ² H ²	90	»	»	»	16,36	28,2	»

Dans les expériences de gaz carburés par le benzène on a, comme dans les essais de durée précédents, pesé et récupéré le benzène employé. La consommation de benzène était supérieure à la théorie.

Mais en compensation les gaz contenaient de l'acétylène et de l'éthylène, en quantité notables et formés sans doute suivant le processus exposé au chapitre 6.

CONCLUSIONS

Je pense avoir établi dans ce qui précède que la fixation de l'azote à l'état de cyanures, soit par l'action de l'azote sur un mélange de charbon et de carbonates alcalins, soit par l'action de l'azote dans l'étincelle sur les hydrocarbures, est susceptible d'entrer dans la pratique industrielle.

Ces recherches m'ont permis en outre d'établir une technique de laboratoire et des résultats d'ordre purement scientifique. Au sujet de l'action de l'azote sur les mélanges de charbon et de carbonate de soude qui fait l'objet de la première partie de ce travail :

1° J'ai donné les détails de construction d'un four à résistance de charbon pour laboratoire.

2° J'ai expliqué le mécanisme de l'action catalytique du fer dans la cyanuration.

3° J'ai proposé l'emploi des terres rares comme nouveau catalyseur.

Ces corps présentent sur le fer l'avantage d'être pratiquement inusables et de ne pas donner lors de l'épuisement des masses cyanurées de bleu de Prusse.

4° Accessoirement, pour déterminer les conditions d'action des terres cériques, j'ai donné un procédé de préparation du cérium métallique applicable d'ailleurs à tous les métaux de la famille des terres rares dont le point de fusion ne dépasse pas 1.200°.

5° J'ai montré l'action catalysante du fer dans la préparation du sodium.

6° J'ai donné les indications et les plans d'un appareil industriel.

Au sujet de l'action de l'azote dans l'étincelle sur les hydrocarbures et après avoir posé les conditions du problème :

7° J'ai établi un dispositif dans lequel les gaz soufflent l'étincelle dans la bissectrice de l'angle formé par les électrodes.

8° J'ai décrit un procédé d'allumage d'un arc soufflé fonctionnant sous 300 volts, procédé qui consiste à mettre en jeu une étincelle de haute fréquence.

9° J'ai étudié les rendements en cyanure résultant de l'action de l'azote sur les différents hydrocarbures, sous l'influence de la vitesse des gaz et de leur dilution.

10° J'ai montré que dans des conditions que j'ai précisées, le chiffre d'azote fixé à l'état de cyanure pouvait dépasser de 300/0 le chiffre d'azote qu'on peut fixer à l'état d'oxyde d'azote, et j'ai fait varier les conditions de l'expérience en opérant soit à la pression atmosphérique, soit à des pressions plus élevées, soit enfin sous pression réduite. Ces expériences ont montré que les pressions réduites donnent les meilleurs résultats.

11° Accessoirement j'ai donné deux procédés de préparation, un de l'éthylène et du méthane, l'autre de l'acétylène et de l'éthylène.

Il me reste à remercier tous ceux qui, d'une manière plus ou moins directe, m'ont facilité les recherches. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à MM. les Professeurs Grignard, Urbain, Perrin, à M. le Général Perret, inspecteur des Etudes et Expériences Chimiques de Guerre, à mon camarade de laboratoire et ami M. Clair Scal, qui a bien voulu m'assister dans ces expériences et qui n'y a ménagé ni sa science, ni sa peine, ni son temps.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	1A et 2A
INTRODUCTION	1 et 2
Historique	2 à 6
Matériel de recherches	6 à 8

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER.	
Préparation des cyanures à partir du sodium	8 à 17
CHAPITRE II.	
Préparation des cyanures à partir du carbonate de soude.	18 à 22
CHAPITRE III.	
Préparation du cérium	23 à 27
Fixation de l'azote par le cérium en présence de carbone.	27 à 32
CHAPITRE IV.	
Matériel semi-industriel	33 à 38
Matériel industriel	38 à 40

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER.	
Réactions de l'azote sur les gaz	41 à 44
CHAPITRE II.	
Matériel électrique	45 à 50

CHAPITRE III.

Pages

Action de l'azote sur les hydrocarbures gazeux à la pression atmosphérique 51 à 64

CHAPITRE IV.

Carburation de l'azote par carburants liquides à la pression atmosphérique 65 à 69

CHAPITRE V.

Essais sous pression 69 à 71

CHAPITRE VI.

Préparation des hydrocarbures.
Expériences par catalyse 72 à 74
Préparation de l'acétylène par cracking électrique. 74 à 75

CHAPITRE VII.

Fixation de l'azote sous pression réduite 75 à 82

CONCLUSIONS 83 à 85

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Détermination du nombre d'Avogadro.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 mai 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

le 27 mai 1921.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

